

*Machise*  
*translation*

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169527

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C08F246/00

C08F297/00

(21)Application number : 11-283469

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO  
LTD:THE

(22)Date of filing : 04.10.1999

(72)Inventor : IGAWA KATSUHIRO  
CHINO KEISUKE

(30)Priority

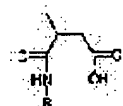
Priority number : 10281038    Priority date : 02.10.1998    Priority country : JP

## (54) THERMOPLASTIC ELASTOMER, THERMOPLASTIC RESIN, AND THEIR PRODUCTION

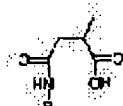
(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thermoplastic elastomer which can repeatedly undergo thermotropical crosslinking and de-crosslinking and can develop very easily sufficient rubber properties at a practically durable high temperature, which elastomer has carbonyl-containing groups and heterocyclic amine containing groups as the side chains and has the capability of hydrogen bonding.

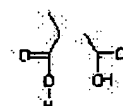
**SOLUTION:** It is desirable that the carbonyl-containing group is at least one selected from among an amido, an ester group, an imido, and a carboxyl, and it is also desirable that it has at least one of groups of formulae I, II, III, IV and V. In the formulae, R is a heterocyclic amine. This elastomer is obtained by reacting an elastomeric polymer having cyclic acid anhydride groups as the side chains with a heterocyclic amine-containing compound at a temperature at which the heterocyclic amine



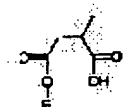
I



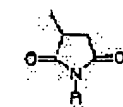
II



III



IV



V

containing compound can chemically combine with the cyclic acid anhydride groups. The carbonyl-containing groups and the heterocyclic amine containing groups constitute pendants as the side chains of the elastomeric polymer and are chemically stably bonded to the main chain.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the new thermoplastic elastomer and new thermoplastics which repeat hardening and fluidization by the temperature change, and can be reproduced.

[0002]

[Description of the Prior Art] To the conventional vulcanized rubber which has the stable three-dimensions network structure which carried out covalent bond, a polymeric material and a vulcanizing agent can use physical bridge formation, and can carry out the fabricating operation of the thermoplastic elastomer easily by heating melting like thermoplastics, without needing complicated vulcanization and forming cycle containing preforming etc.

[0003] As an example of a type of such thermoplastic elastomer, including the resinous principle and the rubber component, it becomes the restricted phase (hard segment) in which a microcrystal resinous principle plays the role of the point of the three-dimensions network structure constructing a bridge, the plastic deformation of a rubber component (soft segment) is prevented, and what is deformed plastically by softening or dissolution of a resinous principle is known for ordinary temperature by the temperature rise. As thermoplastic elastomer containing the above resinous principles and a rubber component, the resin / rubber blend object of block copolymers, such as a styrene butadiene block copolymer and an isoprene multi-block copolymer, and a polypropylene and an ethylene propylene diene copolymer (EPDM) are specifically known. What constructed the bridge with the peroxide etc. in the rubber component (EPDM) in the still more above resin / rubber blend objects is known.

[0004] In the above well-known thermoplastic elastomer, in order to form a restricted phase, it cannot be denied that are including the resinous principle and rubber elasticity falls compared with conventional vulcanized rubber. For this reason, if thermoplastic elastomer as shows thermoplasticity appears even if the resinous principle for forming a restricted phase is not included, it will put in another way and thermoplasticity (fluidity) can be given to vulcanized rubber, even if it does not perform complicated processes, such as kneading needed conventionally, preforming, and vulcanization, a rubber elasticity object can be acquired by simple hot-forming processing, and the utility value on the industry is very high.

[0005] By the way, using hydrogen bond as the reforming method of thermoplastics is known. For example, if it cools to the temperature below a glass transition point again even if it reduces the amount of hydrogen bond (bridge formation) in JP,63-69864,A and makes it deform into it at the temperature more than a glass transition point, a configuration storage nature resin which is restored to the original configuration is proposed. Including a lot of hydrogen bond in the hardening reaction time of an epoxy compound and an amine curing agent as a desirable example, and fabricating is indicated. moreover, a compound with molecular weight small as a fluid improvement agent of a resin -- or when fluid large thermoplastics is added, in order to suppress that thermal resistance or rigidity falls, the method of using hydrogen bond is proposed For example, by adding the compound which has a hydroxyl in

thermoplastics, and the compound which has this basis and the basis which can carry out hydrogen bond, thermoplastics and the compound which has the functional group which can carry out hydrogen bond to a carboxyl group are added to the method (JP,5-339420,A) of raising the fluidity and thermal resistance of thermoplastics, or the styrene resin which has a carboxyl group, and the method (JP,7-331002,A) of improving the rigidity and the fluidity of a styrene resin etc. is indicated.

[0006] Although it is also known by the theory top that thermoplastic elastomer will be obtained if the above hydrogen bond is used for arch forming, what can be used in respect of practical use is not known. That is, compared with a chemical bond, binding energy tends to carry out bridge formation decay of the hydrogen bond in response to the influence of heat etc. small.

[0007] On the other hand, it is the situation that reuse of a used resin is required from positions, such as environmental protection and saving resources. As for thermoplastics, such as an olefin system resin, the method of performing bridge formation processing by use of a silanol condensation reaction etc. is used abundantly for improvement, such as a mechanical strength at the time of thermal resistance and an elevated temperature. However, the resin which performed this bridge formation processing and was used as the bridge formation object does not have thermoplasticity any longer, but since the reuse by melting fabrication is impossible, a bridge formation object and thermoplastic coexistence are called for strongly. In JP,11-1406578,A, it does not have the hydroxyl group combined with the primary carbon atom at the carboxylic-acid anhydride denaturation olefin system resin, but the olefin system resin constituent which blended the hydroxyl-group content compound which has two or more hydroxyl groups combined with the secondary carbon atom is indicated. By blending a specific hydroxyl-group content compound with an unsaturation carvone acid-anhydride denaturation olefin system resin, this thermoplastics is the olefin system resin constituent of the so-called heat reversible cross-linking which may repeat formation of the bridge formation under low temperature, and the maceration of the bridge formation under an elevated temperature, and aims at an improvement arch-forming nature, heat-resistant [ bridge formation dissociative and heat-resistant ], and melting fluid. However, although the arch-forming reaction rate of this thermoplastic resin constituent is high, as compared with the olefin form resin which has not received denaturation, bridge formation dissociation temperature is quite high, and if it is not an elevated temperature, a good melting fluidity is not shown. Then, if the thermoplastics which has mechanical strengths, such as breaking strength which was excellent in low temperature with arch forming, repeats hardening and fluidization by the temperature change, and can be reproduced appears while the molding temperature of thermoplastics, such as an olefin system resin which has not received denaturation, fully shows a melting fluidity, the utility value on the industry and the value on environmental protection are very high.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the structure which can carry out self-bridge formation when this invention both \*\* the basis which may become a donor in a molecule at the time of hydrogen bond, and the basis which may become an acceptor -- having -- a thermostat, while being able to repeat tropical bridge formation and \*\*\*\*\* and being able to reappear Sufficient rubber property which forms stable hydrogen bond and can be used as rubber very easily to the elevated temperature which can be equal to use is discovered, and, on the other hand, it aims at offering the new thermoplastic elastomer of the hydrogen bond nature which shows the outstanding fluidity at the time of heating at high temperature.

[0009] furthermore, the structure which can carry out self-bridge formation by both \*(ing) the basis which may become a donor in a molecule at the time of hydrogen bond, and the basis which may become an acceptor -- having -- a thermostat, while being able to repeat tropical bridge formation and \*\*\*\*\* and being able to reappear Hydrogen bond stable to the elevated temperature which can be equal to use very easily is formed, the outstanding fracture physical properties and outstanding thermal resistance are shown, and, on the other hand, it aims at offering the new thermoplastics of the hydrogen bond nature which shows the outstanding fluidity at the time of heating at high temperature.

[0010]

[Means for Solving the Problem] When this invention person inquires about the thermoplastic elastomer

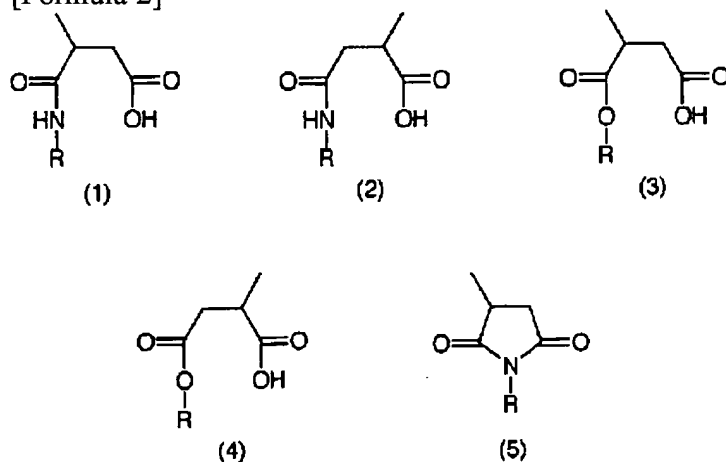
using hydrogen bond, the elastomer which both \*\* a carbonyl group content machine and a heterocycle amine content machine to a side chain The structure of cross linkage of tropical hydrogen bond nature is formed. a thermostat -- with the bridge formation at the time of ordinary temperature (use) Very easily the elastomer which has the above-mentioned side chain it can repeat the \*\*\*\*\* fluidization at the time of heating and not only can reappear, but And sufficient rubber property which forms stable hydrogen bond and can be used as rubber to the elevated temperature which can be equal to use was discovered, and, on the other hand, it found out that the outstanding fluidity was shown at the time of heating at high temperature. And such thermoplastic elastomer did not need to include the thermoplastics for forming a restricted phase, finds out that it is possible to fully discover the property of elastomer original compared with the thermoplastic elastomer currently conventionally used widely, and came to complete this invention.

[0011] Moreover, the resin which this invention person inquires about the thermoplastics using hydrogen bond further, and both \*\* a carbonyl group content machine and a heterocycle amine content machine to a side chain The structure of cross linkage of tropical hydrogen bond nature is formed. a thermostat -- with the bridge formation at the time of ordinary temperature (use) Very easily the resin which has the above-mentioned side chain it can repeat the \*\*\*\*\* fluidization at the time of heating and not only can reappear, but And mechanical strengths, such as breaking strength which formed stable hydrogen bond and was excellent to the elevated temperature which can be equal to use, were discovered, and it finds out that the fluidity which was easily excellent on the other hand at the time of heating at high temperature is shown, and came to complete this invention.

[0012] That is, the thermoplastic elastomer of this invention is (i) to a side chain. It consists of elastomer nature polymer which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, and is characterized by being hydrogen bond nature. Above (i) As for a carbonyl group content machine, it is desirable that it is the basis drawn from a cyclic anhydride. Moreover, (ii) heterocycle amine content machine is (i). It is desirable to have combined with elastomer nature polymer through a carbonyl group content machine. Specifically, it is (i). It is desirable that a carbonyl group content machine is at least one sort of an amide, ester, imide, and a carboxyl. In the thermoplastic elastomer of this invention, it is desirable as a side chain to have at least one basis of the following formula (1), (2), (3), (4), and (5) concretely.

[0013]

[Formula 2]



(Rは複素環アミン)

[0014] The above thermoplastic elastomer can be manufactured by making the elastomer nature polymer which has for example, a cyclic-anhydride machine in a side chain, and a heterocycle amine content compound react to the bottom of the temperature in which this heterocycle amine content compound can carry out chemical combination with a cyclic-anhydride machine.

[0015] Moreover, the thermoplastics of this invention is (i) to a side chain. It consists of plastics nature polymer which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, and is characterized by being hydrogen bond nature. Above (i) As for a carbonyl group content machine, it is desirable that it is the basis drawn from a cyclic anhydride. Moreover, (ii) heterocycle amine content machine is (i). It is desirable to have combined with plastics nature polymer through a carbonyl group content machine. Specifically, it is (i). It is desirable that a carbonyl group content machine is at least one sort of an amide, ester, imide, and a carboxyl. It is desirable to have at least one basis of the above-mentioned formula (1), (2), (3), (4), and (5) concretely as a side chain in the thermoplastics of this invention.

[0016] The above thermoplastics can be manufactured by making the plastics nature polymer which has for example, a cyclic-anhydride machine in a side chain, and a heterocycle amine content compound react to the bottom of the temperature in which this heterocycle amine content compound can carry out chemical combination with a cyclic-anhydride machine.

[0017]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail. this invention contains two modes shown below.

The 1st mode of this invention: To a side chain (a molecule end is also included), it is (i) of hydrogen bond nature. Thermoplastic elastomer which consists of elastomer nature polymer which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine (it is hereafter described as the thermoplastic elastomer of this invention).

The 2nd mode of this invention: To a side chain (a molecule end is also included), it is (i) of hydrogen bond nature. Thermoplastics which consists of plastics nature polymer which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine (it is hereafter described as the thermoplastics of this invention).

[0018] It is (i) to a side chain here. They are these bases and (i) to the atom (usually carbon) which forms the principal chain of elastomer nature polymer or plastics nature polymer as having a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine. It means that the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine are carrying out stable combination (covalent bond) chemically. On the other hand, atoms with high electronegativity join together physically through hydrogen, and "hydrogen bond" is usually about 1-8kcal/mol, compares the binding energy with a chemical bond, and is a low.

[0019] Generally the elastomer nature polymer which serves as a principal chain in the 1st mode of the <1st mode of this invention> this invention is naturally-occurring polymers well-known as a rubber elasticity material for vulcanization (bridge formation, hardening), or a synthetic macromolecule. As such elastomer nature polymer, olefin system rubber, such as diene system rubber, such as natural rubber, polyisoprene rubber, butadiene rubber, 1, 2-butadiene rubber, a styrene butadiene rubber, a nitrile rubber, and chloroprene rubber, isobutylene isoprene rubber, ethylene-propylene system rubber (EPDM, EPM), chlorosulfonated polyethylene, an acrylic rubber, and a fluororubber, an epichlorohydrin rubber, a polysulfide rubber, silicone rubber, polyurethane rubber, etc. can be mentioned concretely.

[0020] Moreover, you may be the thermoplastic elastomer (TPE) containing a resinous principle, for example, may be the polystyrene system TPE (SBS, SIS, SEBS) by which hydrogenation may be carried out, the polyolefine system TPE, the polyvinyl chloride system TPE, the polyurethane system TPE, the polyester system TPE, the polyamide system TPE, etc.

[0021] the above elastomer nature polymer -- the shape of a liquid and a solid-state -- you may be any. Moreover, although especially the molecular weight is not limited but it can choose suitably according to the purpose of use, crosslinking density, etc., it is desirable that it is liquid rubber from the convenience at the time of manufacturing thermoplastic elastomer and the fluidity at the time of thermoplastic-elastomer heating (\*\*\*\*\*). moreover, it is molecular weight as shows the shape of liquid -- desirable -- diene system rubber, such as polyisoprene rubber and butadiene rubber, -- weight average molecular weight -- 1000-500,000 -- it is desirable that it is 1000 to about 100,000 preferably

[0022] (i) combined with the side chain of the above elastomer nature polymer in the 1st mode of this

invention A carbonyl group content machine is hydrogen bond nature, and a carbonyl group, a carboxyl group (OH), an amide group, an ester machine, an imido basis, etc. are mentioned concretely. It is mentioned especially as a compound which can introduce such a basis, without limiting a carboxylic acid and its derivative. As a carboxylic-acid compound, the organic acid which has the hydrocarbon group of saturation or an unsaturation may be mentioned, and hydrocarbon groups may be any, such as aliphatic series, an alicycle group, and an aromatic carboxylic acid. Moreover, as a carboxylic-acid derivative, a carboxylic-acid anhydride, ester, a ketone, amino acid, amides, an imido class, and a thiocarboxylic acid (sulfhydryl-group content carboxylic acid) are mentioned.

[0023] Specifically A malonic acid, a maleic acid, a SUKUSHIN acid, a glutaric acid, a phthalic acid, An isophthalic acid, a terephthalic acid, p-phenylenediacetic acid, para hydroxybenzoic acid, A carboxylic acid and substituent content carboxylic acids, such as p aminobenzoic acid and a mercaptoacetic acid, A succinic anhydride, a maleic anhydride, an anhydrous glutaric acid, phthalic anhydride, a propionic anhydride, Acid anhydrides, such as a benzoic anhydride, a maleate, a malonic ester, Aliphatic ester, such as SUKUSHIN acid ester, a glutarate, and ethyl acetate, A phthalic ester, isophthalic-acid ester, terephthalic-acid ester, Aromatic ester, such as ethyl-m-amino benzoate and methyl-p-hydroxy benzoate, Ketones, such as a quinone, anthraquinone, and a naphthoquinone, a glycine, fricin, The vicine, an alanine, a valine, a leucine, a serine, threonine, a lysine, An aspartic acid, glutamic acid, a cysteine, a methionine, a proline, N-(p-amino benzoyl)- Amino acid, such as beta-alanine, a mallein amide, A mallein amic acid (mallein monoamide), the succinic-acid monoamide, 5-hydroxy BARERAMIDO, Imido classes, such as amides, such as an hydroxyetylacetamid, N, and N'-hexamethylene screw acetamide, a chestnut amide, a cycloserine, 4-acetamidophenol, and p-acetamide benzoic acid, a maleimide, and a succinimide, are mentioned.

[0024] Moreover, (ii) heterocycle amine content machine is introduced from the compound containing a nitrogen-containing heterocycle or this heterocycle. a nitrogen-containing heterocycle -- complex -- or [ that the amino group of hydrogen bond nature is included endocyclic ] -- or what is necessary is just the structure to generate As such a nitrogen-containing heterocycle, a pyrrole, a histidine, an imidazole, a TORIAZO lysine, a triazole, triazine, a pyridine, a pyrimidine, a pyrazine, Indore, a quinoline, a pudding, a phenazine, a pteridine, a melamine, etc. are mentioned, for example. The nitrogen-containing heterocycle may contain other hetero atoms in the ring.

[0025] Moreover, that what is necessary is just to have the above heterocycle skeletons, although the compound containing a nitrogen-containing heterocycle is not limited especially, it may have the basis which can carry out chemistry (share) combination, for example with the principal chain carbon of elastomer nature polymer. As such a basis, the amino group, a hydroxyl group, a methylene group, an ethylene, a carboxylic acid, etc. are mentioned, for example. As a compound containing such a nitrogen-containing heterocycle Concretely A dipyrindyl, an ethylene dipyrindyl, a trimethylene dipyrindyl, A dipyrindyl amine, 1, 2-dimethyl imidazole, 2-benzimidazole urea, A pyrrole-2-carboxylic acid, a 3-methyl-pyrazole, a pyridine, 4-methylpyridine, A 4(or 2)-hydroxy methylpyridine, 2 (or 4) -(beta-hydroxyethyl)- Pyridine, 2 (or 4) -(2-aminoethyl)- A pyridine, 2(or 4)-aminopyridine, 2, 6-diamino pyridine, a 2-amino-6-hydroxy pyridine, 6-azathymine, acetoguanamine, benzoguanamine, citrazinic acid, 1, 2, 4-triazole, 3-amino -1, 2, 4-triazole, 3-aminomethyl - 1, 2, 4-triazole, 3-methylamino - 1, 2, 4-triazole, 3-methylol - 1, 2, 4-triazole, 3-hydroxy - 1, 2, 4-triazole, 2-hydroxy triazine, 2-amino triazine, 2-hydroxy-5-methyl triazine, 2-amino-5-methyl triazine, a 2-hydroxy pyrimidine, a 2-amino pyrimidine, a 2-amino pyrazine, a 2-hydroxy pyrazine, 6-aminopurine, a 6-hydroxy pudding, etc. are mentioned.

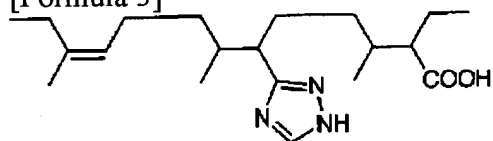
[0026] the (i) with the above thermoplastic elastomer of this invention a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine -- a side chain -- and it consists of elastomer nature polymer which it has in 1 molecule Above (i) The pendant of a carbonyl group content machine and the (ii) heterocycle amine content machine has been carried out to the side chain of elastomer nature polymer, and as mentioned above, they are carrying out stable combination chemically. Under the present circumstances, (i) A carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine are (i) by combining with a principal chain through a basis which may combine with the polymer principal chain as an independent side chain mutually, and is mutually different. You may form one side chain

with the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine. Thus, (i) When one side chain is formed with a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, it is not only the combination with a principal chain but (i). The carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine are combined chemically. This (i) The carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine may be combined through a certain combination.

[0027] (i) It is (i) to the side chain of polyisoprene rubber as an example of the thermoplastic elastomer which the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine combined independently of the principal chain of elastomer nature polymer. The structure of the thermoplastic elastomer (A) which 1, 2, and 4-thoria ZORIRU combined as a carboxyl group and a (ii) heterocycle amine content machine as a carbonyl group content machine is shown below typically.

[0028]

[Formula 3]

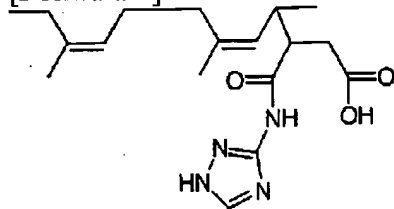


(A)

[0029] Moreover, by combining with a principal chain through a mutually different basis, it is (i). As an example of the thermoplastic elastomer which forms one side chain with the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine Elastomer nature polymer is polyisoprene rubber and it is (i). It is the basis to which a carbonyl group content machine is led from a maleic anhydride. (ii) A heterocycle amine is 3-amino. -The structure of the thermoplastic elastomer (B) which is the basis drawn from 1, 2, and 4-triazole is shown below typically. This thermoplastic elastomer (B) is 3-amino. - It has 1, 2, and 4-triazole, the amide joint machine with which the maleic anhydride carried out ring breakage, and was formed of the reaction with a maleic anhydride, and the carboxyl group in the shape of branching to the unilateral chain.

[0030]

[Formula 4]



(B)

[0031] In the 1st mode of this invention, it is (i) also among the above. As a carbonyl group content machine, the basis drawn from cyclic anhydrides, such as a succinic anhydride, a maleic anhydride, an anhydrous glutaric acid, and phthalic anhydride, especially a maleic anhydride is desirable.

[0032] (ii) The heterocycle which has two or more nitrogen in a skeleton preferably as a heterocycle amine content machine, the heterocycle which has three or more nitrogen still more preferably, and the basis especially drawn from a triazole ring preferably are desirable. It is [ - 1, 2, 4-triazole, 3-methylamino / - 1, 2, 4-triazole 3-methylol / - The basis drawn from 1 2, and 4-triazole etc. is desirable. ] 3-amino concretely. -1, 2, 4-triazole, 3-hydroxy - 1, 2, 4-triazole, 3-aminomethyl

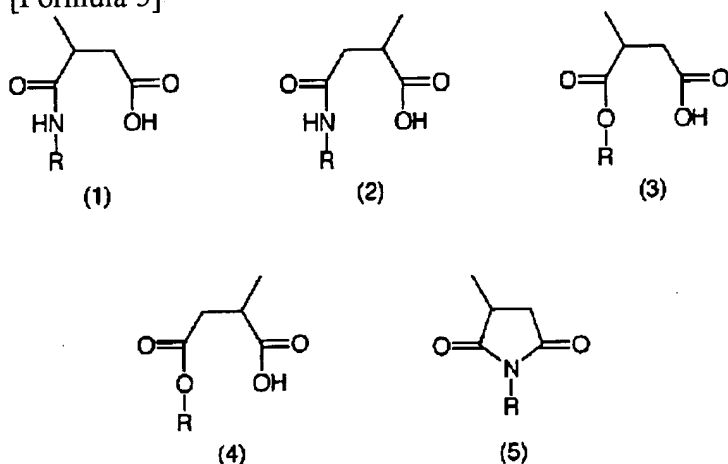
[0033] Moreover, as shown as thermoplastic elastomer (B) above, it is (i) to a principal chain. The thing of the structure which (ii) heterocycle amine content machine joined together through the carbonyl group content machine, and formed the unilateral chain is desirable.



(i) At the structure where a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine form an unilateral chain, they are (ii) heterocycle amine content machine and the above (i). It is desirable that at least one sort of combination of an amide, ester, and imide or this at least one sort of combination, and the carboxyl group are formed by the carbonyl group in a carbonyl group content machine. Especially the side chain formed of combination with a cyclic anhydride and (ii) heterocycle amine content machine has the carboxyl group with an amide, ester, or imide. the example of a side chain of having such combination, an amide, ester, or imide is shown below (amide: -- the following formula -- the (1) (2) ester:following formula (3) (4) imide:following formula (5))

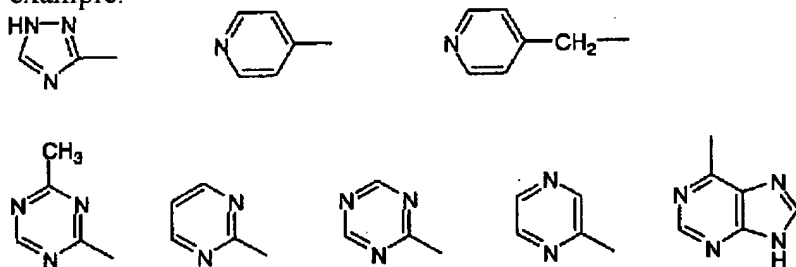
[0034]

[Formula 5]



(Rは複素環アミン)

[0035] Especially as a heterocycle amine shown by R above, although not limited, it is [Formula 6], for example.



\*\*\*\* is mentioned.

[0036] Moreover, (i) When it is the basis to which a carbonyl group content machine is led from a cyclic anhydride or (ii) heterocycle amine content machine is a basis drawn from a triazole compound, what these bases combined independently of the principal chain is desirable.

[0037] The thermoplastic elastomer of the above this inventions is the above (i) to the side chain of elastomer nature polymer. If it can consider as the structure of having a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, especially the process will not be limited. For example, the monomer which can form the principal chain of this polymer at the time of elastomer nature polymer manufacture, Copolymerization of the copolymerization monomer which can introduce the above-mentioned machine is carried out, and it is (i) to a side chain. You may manufacture directly the thermoplastic elastomer of structure which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine. Moreover, a principal chain (elastomer nature polymer) is beforehand formed by the polymerization etc., and, subsequently it is (i). You may carry out graft denaturation with the compound which can introduce a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine.

[0038] Also among the thermoplastic elastomer of this invention, it is (i). It is (i) which has the basis of both a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine in an unilateral chain). The elastomer which denaturalized with the carbonyl group content machine is made to react with the compound which can introduce (ii) heterocycle amine content machine, and it is (i). It can obtain by combining a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine. (i) The denaturation elastomer which has a carbonyl group content machine is a room temperature, agitates diene system rubber, such as butadiene rubber, and the toluene solution containing a mercaptoacetic acid under nitrogen atmosphere for 1 hour, can settle reaction mixture to a methanol and can obtain them by carrying out reduced pressure drying.

[0039] As an elastomer which can also use commercial elegance as such a denaturation elastomer, for example, has a carbonyl group content machine in a side chain Maleic-anhydride denaturation polyisoprene rubber, such as LIR-410M (Kuraray make), Carboxyl denaturation polyisoprene rubber, such as LIR-410 (Kuraray make), Carboxyl denaturation nitrile rubbers, such as the KURAI nak 110, -221, and -231 (product made from the poly sir), Carboxyl denaturation polybutenes, such as CPIB (product made from Nippon Oil Chemistry) and HRPIB (Nippon Oil chemistry lab prototype), NYUKURERU (Product made from Mitsui DEYUPON poly chemical), YUKARON (Mitsubishi Chemical make), etc. can be mentioned.

[0040] Moreover, it is (i) beforehand. After combining the compounds which can introduce a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, it can also be made to combine with the side chain of elastomer nature polymer. In each above process, each basis of the side chain of elastomer nature polymer can check whether it has joined together independently or it joins together mutually with conventional analysis meanses, such as an NMR spectrum.

[0041] It is (i) to the side chain of the elastomer nature polymer (principal chain) beforehand formed also among the above in the 1st mode of this invention. It is desirable to combine the basis of a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, and it is desirable to make the denaturation elastomer which has especially a cyclic-anhydride machine in a side chain, and a heterocycle amine content compound react to the bottom of the temperature which this heterocycle amine content compound can combine with a cyclic-anhydride machine chemically. By this reaction, you may carry out ring breakage of the acid anhydride.

[0042] Although the temperature in which a heterocycle amine content compound can carry out chemical combination changes also with kinds of compound, it is usually about room temperature -150 degree C. It is maleic-anhydride denaturation polyisoprene rubber and 3-amino [ as a heterocycle amine content compound ] more concretely. -at a reaction with 1, 2, and 4-triazole It is a maleic anhydride and 3-amino that reaction temperature is about 120 degrees C. -Although the side chain which has amide combination as 1, 2, and 4-triazole joined together chemically and shown in the aforementioned formula (A) is formed when a carbonyl group is a carboxyl group, even when reaction temperature is the same -- 3-amino-even if 1, 2, and 4-triazole may carry out hydrogen bond of any with a carboxyl group or an elastomer principal chain, joining together chemically is difficult triazole Reaction time is usually about 3 - 5 hours.

[0043] Next, the 2nd mode of this invention is explained.

The 2nd mode of the <2nd mode of this invention> this invention is (i) to a side chain. It is thermoplastics of hydrogen bond nature which consists of plastics nature polymer which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine. Generally the plastics nature polymer which serves as a principal chain in the 2nd mode of this invention is a synthetic macromolecule well-known as thermoplastics. As such plastics nature polymer Concretely For example, the homopolymer of ethylene (the shape of the letter of branching, or a straight chain), such as low density, inside density, and a high density polyethylene, and ethylene, A copolymer with the alpha olefin of a propylene, butene-1, the 3-methylbutene -1, a pentene -1, 3-methyl pentene -1, 4-methyl pentene -1, a hexene -1, an octene -1, and decene-1 grade, and ethylene, The homopolymer (polypropylene, PP) of ethylene system resins, such as a copolymer with other monomers, such as vinyl esters, such as vinyl acetate, an acrylic acid, methacrylic acids, or those ester, and a propylene, and a propylene, A copolymer

with the alpha olefin of ethylene, butene-1, the 3-methylbutene -1, a pentene -1, 3-methyl pentene -1, 4-methyl pentene -1, a hexene -1, an octene -1, and decene-1 grade, and a propylene, An isoprene, 1,3-butadiene, 1, 3-pentadiene, 1, 4-hexadiene, Propylene system resins, such as a copolymer with other monomers, such as diene compounds, such as 1, 5-hexadiene, 1, and 9-deca diene Butene-1, 4-methyl pentene -1, the homopolymer and copolymer of an alpha olefin of hexene-1 grade, Acrylonitrile, a butadiene, a graft polymer with styrene (ABS plastics), Styrene resin, such as acrylonitrile, a copolymer (AS resin) with styrene, a GP polystyrene, and polystyrene for shock resistants, vinyl chloride resin, acrylic resin, a polycarbonate, polyamide resin, etc. are mentioned. Also in these, olefin system resins, such as an ethylene system resin and a propylene system resin, are desirable especially from the reason for excelling in thermal resistance, improvement in a mechanical strength, and adhesive grant.

[0044] Although especially molecular weight is not limited but the above plastics nature polymer can be suitably chosen according to the purpose of use, crosslinking density, etc., the convenience at the time of manufacturing thermoplastics and the fluidity at the time of thermoplastics heating (\*\*\*\*\*) to the molecular weight is desirable in number average molecular weight being 1000-500000 with polypropylene.

[0045] (i) combined [ 2nd ] with the side chain of the above plastics nature polymer in the mode of this invention A carbonyl group content machine is hydrogen bond nature, and a carbonyl group, a carboxyl group, an amide group, an ester machine, an imido basis, etc. are mentioned concretely. It is mentioned especially as a compound which can introduce such a basis, without limiting a carboxylic acid and its derivative. As a carboxylic-acid compound, the organic acid which has the hydrocarbon group of saturation or an unsaturation may be mentioned, and hydrocarbon groups may be any, such as aliphatic series, an alicycle group, and an aromatic carboxylic acid. Moreover, as a carboxylic-acid derivative, a carboxylic-acid anhydride, ester, a ketone, amino acid, amides, an imido class, and a thiocarboxylic acid (sulfhydryl-group content carboxylic acid) are mentioned.

[0046] As an example of a carboxylic-acid compound and a carboxylic-acid derivative, a carboxylic-acid compound, the compound illustrated as an example of a carboxylic-acid derivative, and the same compound are illustrated in the 1st mode of this invention.

[0047] Moreover, (ii) heterocycle amine content machine is introduced from the compound containing a nitrogen-containing heterocycle or this heterocycle. a nitrogen-containing heterocycle -- complex -- or [ that the amino group of hydrogen bond nature is included endocyclic ] -- or what is necessary is just the structure to generate As such a nitrogen-containing heterocycle, the compound illustrated as a nitrogen-containing heterocycle and the same compound are illustrated, for example in the 1st mode of this invention. The nitrogen-containing heterocycle may contain other hetero atoms in the ring.

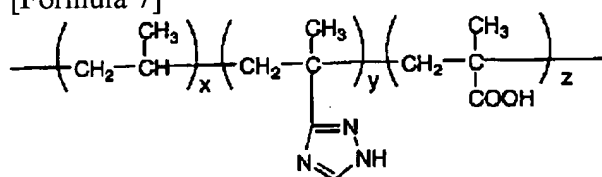
[0048] Moreover, that what is necessary is just to have a heterocycle skeleton which is illustrated as the above-mentioned nitrogen-containing heterocycle, although the compound containing a nitrogen-containing heterocycle is not limited especially, it may have the basis which can carry out chemistry (share) combination, for example with the principal chain carbon of plastics nature polymer. As such a basis, the amino group, a hydroxyl group, a methylene group, an ethylene, a carboxylic acid, etc. are mentioned, for example. The compound illustrated as an example of the compound containing a nitrogen-containing heterocycle in the 1st mode of this invention as a compound containing such a nitrogen-containing heterocycle and the same compound are illustrated.

[0049] the (i) with the above thermoplastics of this invention a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine -- a side chain -- and it consists of plastics nature polymer which it has in 1 molecule Above (i) The pendant of a carbonyl group content machine and the (ii) heterocycle amine content machine has been carried out to the side chain of plastics nature polymer, and as mentioned above, they are carrying out stable combination chemically. Under the present circumstances, (i) A carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine are (i) by combining with a principal chain through a basis which may combine with the polymer principal chain as an independent side chain mutually, and is mutually different. You may form one side chain with the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine. Thus, (i) When one side chain is formed with a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, it is

not only the combination with a principal chain but (i). The carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine are combined chemically. This (i) The carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine may be combined through a certain combination. [0050] (i) It is (i) to the side chain of polypropylene as an example of the thermoplastics which the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine combined independently of the principal chain of plastics nature polymer. The structure of the thermoplastics (C) which 1, 2, and 4-triazole combined as a carboxyl group and a (ii) heterocycle amine content machine as a carbonyl group content machine is shown below typically.

[0051]

[Formula 7]



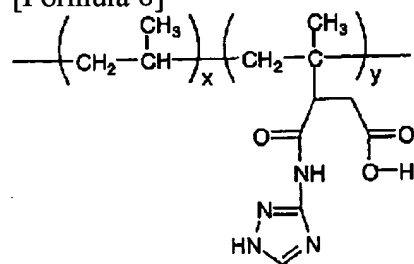
(C)

(It is  $x=40-99.8$ ,  $y=0.1-30$ , and  $z=0.1-30$  among a formula.)

[0052] Moreover, by combining with the principal chain of plastics nature polymer through a mutually different basis (i) As an example of the thermoplastics which forms one side chain with the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine Plastics nature polymer is polypropylene and it is (i). A carbonyl group content machine is a basis drawn from a maleic anhydride, and (ii) heterocycle amine is 3-amino. -The structure of the thermoplastics (D) which is the basis drawn from 1, 2, and 4-triazole is shown below typically. This thermoplastics (D) is 3-amino. -It has 1, 2, and 4-triazole, the amide joint machine with which the maleic anhydride carried out ring breakage, and was formed of the reaction with a maleic anhydride, and the carboxyl group in the shape of branching to the unilateral chain.

[0053]

[Formula 8]



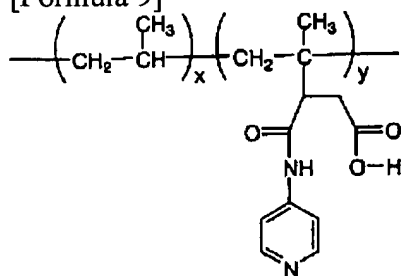
(D)

(It is  $x=70-99.9$  and  $y=0.1-30$  among a formula.)

[0054] Moreover, (i) As further example of the thermoplastics which forms one side chain with the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, plastics nature polymer is polypropylene and it is (i). The structure of the thermoplastics (E) which a carbonyl group content machine is a basis drawn from a maleic anhydride, and is the basis to which (ii) heterocycle amine is led from aminopyridine (gamma-object) is shown below typically. This thermoplastics (E) has aminopyridine (gamma-object), the amide joint machine with which the maleic anhydride carried out ring breakage, and was formed of the reaction with a maleic anhydride, and the carboxyl group in the shape of branching to the unilateral chain.

[0055]

[Formula 9]



(E)

(It is  $x=70-99.9$  and  $y=0.1-30$  among a formula.)

[0056] In the 2nd mode of this invention, it is (i) also among the above. As a carbonyl group content machine, the basis drawn from cyclic anhydrides, such as a succinic anhydride, a maleic anhydride, an anhydrous glutaric acid, and phthalic anhydride, especially a maleic anhydride is desirable.

[0057] (ii) The heterocycle which has two or more nitrogen in a frame preferably as a heterocycle amine content machine, the heterocycle which has three or more nitrogen still more preferably, and the basis especially drawn from a triazole ring preferably are desirable. It is [ - 1, 2, 4-triazole, 3-methylamino / - 1, 2, 4-triazole 3-MECHIRORU / - The basis drawn from 1, 2, and 4-triazole etc. is desirable. ] 3-amino concretely. -1, 2, 4-triazole, 3-hydroxy - 1, 2, 4-triazole, 3-aminomethyl

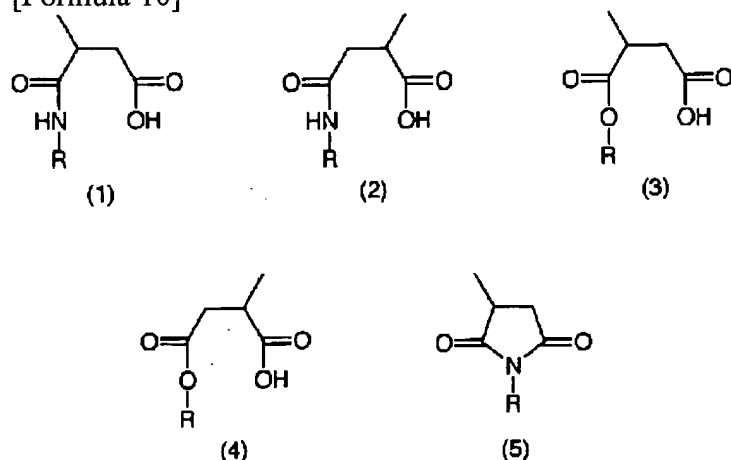
[0058] Moreover, as shown as thermoplastics (D) and (E) above, it is (i) to a principal chain. The thing of the structure which (ii) heterocycle amine content machine joined together through the carbonyl group content machine, and formed the unilateral chain is desirable.

(i) At the structure where a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine form an unilateral chain, they are (ii) heterocycle amine content machine and the above (i). It is desirable that at least one sort of combination of an amide, ester, and imide or this at least one sort of combination, and the carboxyl group are formed by the carbonyl group in a carbonyl group content machine. Especially the side chain formed of combination with a cyclic anhydride and (ii) heterocycle amine content machine has the carboxyl group with an amide, ester, or imide. combination illustrated in the 1st mode of this invention as an example (amide: -- the following formula -- the (1) (2)

ester: following formula (3) (4) imide: following formula (5)) of a side chain of having an amide, ester, or imide, as an example of a side chain of having such combination, an amide, ester, or imide, and the same combination are mentioned An example is shown below.

[0059]

[Formula 10]



(Rは複素環アミン)

[0060] Especially as a heterocycle amine shown by R above, although not limited, the basis illustrated, for example in the 1st mode of this invention as a heterocycle amine shown by R in formula (1) - (5) and the same basis are illustrated.

[0061] Moreover, (i) When it is the basis to which a carbonyl group content machine is led from a cyclic anhydride or (ii) heterocycle amine content machine is a basis drawn from a triazole compound, what these bases combined independently of the principal chain is desirable.

[0062] The thermoplastics of the above this inventions is the above (i) to the side chain of plastics nature polymer. If it can consider as the structure of having a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, especially the process will not be limited. For example, the monomer which can form the principal chain of this polymer at the time of plastics nature polymer manufacture, Copolymerization of the copolymerization monomer which can introduce the above-mentioned machine is carried out, and it is (i) to a side chain. You may manufacture directly the thermoplastics of the structure of having a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine. Moreover, a principal chain (plastics nature polymer) is beforehand formed by the polymerization etc., and, subsequently it is (i). You may carry out graft denaturation with the compound which can introduce a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine.

[0063] Also among the thermoplastics of this invention, it is (i). It is (i which has the basis of both a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine in an unilateral chain). The plastics nature polymer which denaturalized with the carbonyl group content machine is made to react with the compound which can introduce (ii) heterocycle amine content machine, and it is (i). It can obtain by combining a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine. (i) The denaturation plastics nature polymer which has a carbonyl group content machine is a room temperature, agitates alpha olefins, such as polypropylene, and the toluene solution containing a mercaptoacetic acid under nitrogen atmosphere for 1 hour, can settle reaction mixture to a methanol and can obtain them by carrying out reduced pressure drying.

[0064] Moreover, it is (i) beforehand. After combining the compounds which can introduce a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, it can also be made to combine with the side chain of plastics nature polymer. In each above process, each basis of the side chain of plastics nature polymer can check whether it has joined together independently or it joins together mutually with conventional analysis meanses, such as an NMR spectrum.

[0065] It is (i) to the side chain of the plastics nature polymer (principal chain) beforehand formed also among the above in the 2nd mode of this invention. It is desirable to combine the basis of a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, and it is desirable to make the plastics nature polymer which has especially a cyclic-anhydride machine in a side chain, and a heterocycle amine content compound react to the bottom of the temperature which this heterocycle amine content compound can combine with a cyclic-anhydride machine chemically. By this reaction, you may carry out ring breakage of the acid anhydride. Although the temperature in which a heterocycle amine content compound can carry out chemical combination changes also with kinds of compound, it is usually about room temperature -150 degree C.

[0066] The ternary polymerization object of an ethylene acrylic ester and maleic anhydrides, such as maleic-anhydride denaturation polypropylene, such as you MEKKUSU 1010 (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make), and a maleic-anhydride denaturation object of ethylene ethyl acrylate resins, such as AR201 (Product made from Mitsui DEYUPON poly chemical), the bonder in TX8030 (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), etc. can be mentioned as plastics nature polymer which can also use commercial elegance as such denaturation plastics nature polymer, for example, has a carbonyl group content machine in a side chain.

[0067] It is maleic-anhydride denaturation polypropylene and 3-amino [ as a heterocycle amine content compound ] more concretely. -It is a maleic anhydride and 3-amino that reaction temperature is about 150-180 degrees C at a reaction with 1, 2, and 4-triazole. -1, 2, and 4-triazole joins together chemically, and the side chain which has amide combination as shown in the aforementioned formula (D) is formed. Reaction time is usually about 0.5 - 2 hours. Moreover, at the reaction of maleic-anhydride denaturation

polypropylene and the aminopyridine (gamma-object) as a heterocycle amine content compound, a maleic anhydride and aminopyridine join chemically together that reaction temperature is about 150-180 degrees C, and the side chain which has amide combination as shown in the aforementioned formula (E) is formed. Reaction time is usually about 0.5 - 2 hours.

[0068] Next, the self-bridge formation by the hydrogen bond of the thermoplastic elastomer of this invention and the thermoplastics of this invention is explained. Self-bridge formation of the above thermoplastic elastomer and above thermoplastics of this invention can be carried out by hydrogen bond. At the time of hydrogen bond, it is (i) among side chains. Although any of a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine may act as a donor (proton donor) or an acceptor (proton acceptor), for (ii) heterocycle amine content machine, the amine in a heterocycle is usually (i) as an acceptor. Hydrogen bond is carried out to OH (donor) of a carboxyl group content machine. Such (i) In the thermoplastic elastomer of this invention which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine in a side chain, the principal chain of elastomer nature polymer may participate in hydrogen bond further. Moreover, such (i) In the thermoplastics of this invention which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine in a side chain, the principal chain of plastics nature polymer may participate in hydrogen bond further.

[0069] It is the above (i) concretely. When (donor)-H-- (acceptor) shows hydrogen bond in the thermoplastic elastomer and thermoplastics of this invention which have a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, the hydrogen bond shown at least at O-H--O, N-H--O, O-H--N, and N-H--N is possible. Even if generated between molecules, you may produce such hydrogen bond within a molecule. For example, in the thermoplastics shown by the thermoplastic elastomer and the aforementioned structure (D) which are shown with the aforementioned structure (B), and (E), it is surmised that hydrogen bond is carried out to the endocyclic amino group of (ii) heterocycle amine content machine and the carboxyl group of other side chains.

[0070] The above (i) The thermoplastic elastomer of this invention which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, and the hydrogen bond of thermoplastics are thermostat tropicals, they form the structure of cross linkage at the time of ordinary temperature use, \*\*\*\*\* it at the time of heating at high temperature, and show a fluidity. And it is possible to repeat this bridge formation and \*\*\*\*\* , and to reappear. Therefore, in the thermoplastic elastomer of this invention, the chemical vulcanized rubber by the conventional peroxide etc. can perform recycling use by melting of impossible rubber easily actually. Moreover, the cold-flow nature of elastomer nature polymer can be prevented according to bridge formation. In the thermoplastics of this invention, moreover, the bridge formation object and further which performed bridge formation processing by combination of conventional organic peroxide, irradiation of radiation, or use of a silanol condensation reaction Although it is heat [ it is indifferent from the hydroxyl-group content compound which does not have a carboxylic-acid anhydride denaturation olefin system resin and the hydroxyl group combined with the primary carbon atom, but has two or more hydroxyl groups combined with the secondary carbon atom ] reversible cross-linking In an olefin system resin constituent with especially high (about 230 degrees C) bridge formation dissociation temperature, recycling use by impossible melting of thermoplastics can be performed easily actually.

[0071] The thermoplastic elastomer of this invention and the thermoplastics of this invention are a specific basis and (i). By having a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine in a side chain, cross-linking is high, and a bridge formation object can show the outstanding thermal resistance, and can hold stable hydrogen bond at the time of use. That is, hydrogen bond is held to the elevated temperature which can be equal to use. In thermoplastic elastomer as shown above (B) concretely, the decay temperature of hydrogen bond is 100 degrees C or more, and forms hydrogen bond very stably in ordinary temperature. In thermoplastics as shown above (D), the decay temperature of hydrogen bond is 110-150 degrees C, in ordinary temperature, forms hydrogen bond very stably and holds hydrogen bond to the elevated temperature which can be equal to use. In addition, effective formation of hydrogen bond can be checked by observation of a gelling phenomenon (rise of viscosity), and decay of hydrogen bond is observed as the fall (fluid increase) of viscosity, or a fall of a degree of

hardness.

[0072] Moreover, the thermoplastic elastomer and thermoplastics of this invention are the above specific machines and (i). By having a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, solid-liquid change with the hardenability at the time of hydrogen bond (bridge formation) and the fall of the viscosity at the time of the hydrogen bond decay (\*\*\*\*\*) in an elevated temperature is large, and excellent in recycling nature. That is, if it becomes extremely soft at the time of the heating at high temperature exceeding heat-resistant temperature and becomes about 130 degrees C or more, a fluidity will become remarkably large and recycling use will become easy. A good melting fluidity is easily discovered at the temperature about molding temperature when the plastics nature polymer especially whose thermoplastics of this invention is the principal chain of thermoplastics not having a side chain, and not denaturalizing. Therefore, a remolding and recycling are easy. Moreover, it has the basis which carries out hydrogen bond, and also has the feature that an adhesive property with various adherends is high.

[0073] such thermoplastic elastomer of this invention and an effect of thermoplastics are discovered by having (i) carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine in a side chain -- it is -- it is thought that especially a heterocycle amine is for carrying out hydrogen bond easily compared with the amine which does not form the ring structure

[0074] In addition, in the thermoplastic elastomer concerning the 1st mode of this invention, when it has the basis which replaces with (ii) heterocycle amine content machine, and is drawn from amine compounds other than a complex ring structure, hydrogen bond is weak and thermoplastic elastomer is still liquefied. Moreover, although it is easy to discover the property of elastomer original in the thermoplastic elastomer of this invention compared with the thermoplastic elastomer which makes conventional thermoplastics a restricted phase, they are a specific machine and (i). By choosing appropriately the crosslinking density by the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine etc., sufficient mechanical strength which may be equal to the chemical vulcanized rubber by the conventional peroxide etc., and rubber elasticity can be discovered. Although crosslinking density therefore differs in the molecular weight of the purpose of use, a use, and a principal chain etc. and it cannot generally crawl on it to it, it is desirable to consider as the crosslinking density which shows rubber elasticity sufficient at the time of bridge formation and the outstanding mechanical strength. For example, when making conjugated-diene system rubber, such as an isoprene and a butadiene, into a principal chain, it is a side chain radical (i). And it is desirable to contain (ii) preferably about 0.1 to 30% of the weight in about 1 - 10% of the weight of an amount, respectively. (i) It reaches and (ii) is usually (i). What is necessary is just 0.5 to about two in a /(ii) mole ratio.

[0075] Moreover, in the thermoplastics concerning the 2nd mode of this invention, when it has the basis which replaces with (ii) heterocycle amine content machine, and is drawn from amine compounds other than a complex ring structure, hydrogen bond is weak and is the thermoplastics which has not received denaturation, and the thermal resistance and intensity below equivalent. At the thermoplastics of this invention, they are a specific machine and (i). By choosing appropriately the crosslinking density by the carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine etc., it can have the outstanding mechanical strength. Although crosslinking density therefore differs in the molecular weight of the purpose of use, a use, and a principal chain etc. and it cannot generally crawl on it to it, it is desirable to consider as the crosslinking density which shows the outstanding mechanical strength at the time of bridge formation. For example, when making polypropylene into a principal chain, it is a side chain radical (i). It is desirable respectively in a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine about 0.1-30 mol % and to contain in an about [ 1-10 mol % ] amount preferably by monomer unit criteria. (i) A carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine are usually (i). What is necessary is just 0.5 to about two in a /(ii) mole ratio.

[0076] Use for various uses is possible for the thermoplastic elastomer of the above this inventions. For example, rubber elasticity can be utilized and it can use for various vulcanized-rubber uses. Moreover, if it is made to contain in hot melt adhesive, thermal resistance and recycling nature can be raised. If it is made to contain in the resin or rubber which starts a cold flow at a room temperature as for example, a



flow inhibitor as a modifier of rubber, the flow and cold flow at the time of extrusion can be prevented. [0077] Use for various uses is possible for the thermoplastics of this invention, for example, it can be used as hot melt adhesive, a film, fiber, various composites, a paint, a sealant, etc. Especially the thermoplastics of this invention is a specific machine and (i) to a side chain. When it is used as adhesives compared with thermoplastics, such as general polypropylene which has not received denaturation by introducing a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine, an adhesive property improves. Furthermore, thermal resistance, such as hot melt adhesive and a coating agent, and recycling nature can be raised by using the thermoplastics of this invention. Moreover, if it is made to contain in the resin which starts a cold flow at a room temperature as a flow inhibitor, the flow and cold flow at the time of extrusion can be prevented.

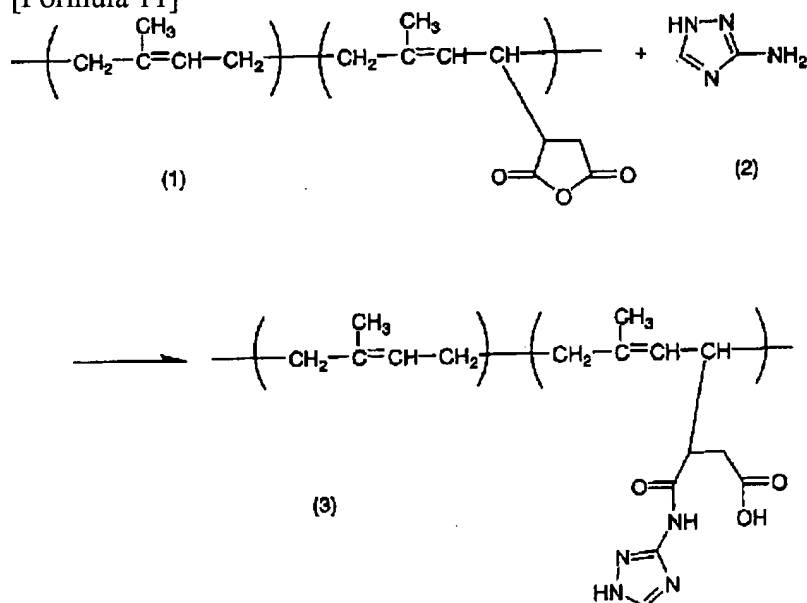
[0078]

[Example] Next, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

[0079] maleic-anhydride denaturation liquefied polyisoprene rubber (1) (Kuraray --) of 4 % of the weight of rates of <composition of thermoplastic elastomer of hydrogen bond nature which becomes side chain from elastomer nature polymer which has (i) carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine> (example 1) denaturation To LIR-410M161.08g (it is 0.0829 mols by maleic-anhydride frame conversion), it is 3-amino. -1, 2, and 4-triazole 6.97g (2) and (0.0829 mols) were added, and heating churning was carried out at 120 degrees C for 3 hours. After checking having become a uniform solution, the reactant (3) of a gel was obtained by leaving it one whole day and night. This reaction It checked by measurement of 1 H-NMR spectrum.

[0080]

[Formula 11]



[0081] Maleic-anhydride denaturation liquefied polyisoprene rubber (1) To drawing 1, it is 3-amino about 1 H-NMR spectrum. -1, 2, 4-triazole (2) To drawing 2, it is a resultant about 1 H-NMR spectrum (3). 1 H-NMR spectrum is shown in drawing 3. 1 H-NMR spectrum was measured at 270MHz and the room temperature. A gel resultant (3) is CDCl<sub>3</sub>. It dissolved and measured.

[0082] 3-amino -1, 2, 4-triazole (2) and ( drawing 2 ), and resultant (3) From 1 H-NMR spectrum ( drawing 3 ), so that clearly 2H (delta= 1.9 ppm) of the amino group combined with 3-grades in drawing 2 disappear in drawing 3 by combination with a maleic anhydride. to delta= 2.9 ppm The peak of an amide, The peak of a carboxyl group is checked by delta= 8.3 ppm, and it is a maleic anhydride and 3-amino. -It was checked that 1, 2, and 4-triazole has joined together.

[0083] Hydrogen bond nature was evaluated by measuring the temperature (outflow start temperature)

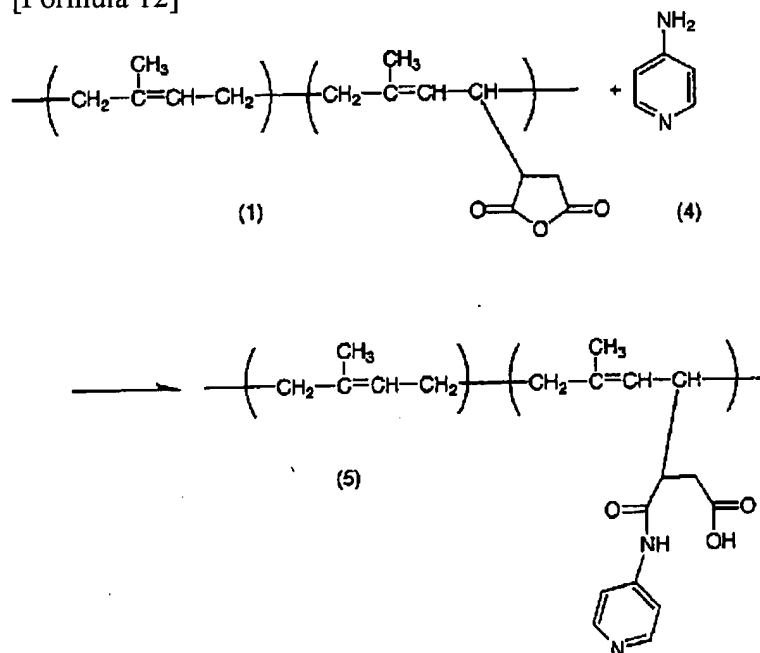
which shows the fluidity of the thermoplastic elastomer (3) obtained in the example. A result is shown in Table 1.

<Measurement of outflow start temperature> outflow start temperature was measured using the quantity-ized formula flow tester. A sample is put in a capillary tube (D= 1mm, length =10mm), and it is 1 degree C [ the bottom of the pressure of 10MPa, and ]/min. Temperature was raised and the temperature to which a sample begins to flow from a capillary tube was measured.

[0084] (Example 2) It sets in the example 1 and is 3-amino. -It replaced with 1, 2, and 4-triazole, and except having added a 4-AMINO-pyridine (4) and (0.0829 mols), like the example 1, the following reaction was performed and the reactant (5) of a gel was obtained. 1 H-NMR spectrum was measured at 270MHz and the room temperature. A gel resultant (5) is CDCl<sub>3</sub>. It dissolved and measured.

[0085]

[Formula 12]



[0086] 4-AMINO-pyridine (4) To drawing 4, it is a resultant about 1 H-NMR spectrum (5). 1 H-NMR spectrum is shown in drawing 5. It is a 4-AMINO-pyridine like an example 1 (4). 2H ( $\delta= 1.1$  ppm) of the amino group combined with 2-grades of the pyridine in 1 H-NMR spectrum disappeared by combination with a maleic anhydride, the peak of a carboxyl group was checked by  $\delta= 8.7$  ppm with the peak of an amide near  $\delta= 2.9$  ppm, and it was checked that the maleic anhydride and the 4-AMINO-pyridine have joined together. Hydrogen bond nature was evaluated by measuring the outflow start temperature of thermoplastic elastomer (5). A result is shown in Table 1.

[0087] (Example 3) In the example 1, reaction temperature was changed into 150 degrees C, like the example 1, the following reaction was performed and the reactant (6) of a gel was obtained except having carried out heating churning at this temperature for 3 hours. The outflow start temperature of the reactant (6) of this gel is shown in Table 1.

[0088] (Example 4) It sets in the example 1 and is 3-amino. -It replaced with 1, 2, and 4-triazole, and except having added the 4-hydroxy-pyridine (0.0829 mols), it reacted like the example 1 and the reactant (7) of a gel was obtained. The outflow start temperature of the reactant (7) of this gel is shown in Table 1.

[0089] (Example 5) It sets in the example 1 and is 3-amino. -It replaced with 1, 2, and 4-triazole, and except having added the 4-MECHIRORU-pyridine (0.0829 mols), it reacted like the example 1 and the reactant (8) of a gel was obtained. The outflow start temperature of the reactant (8) of this gel is shown in Table 1.

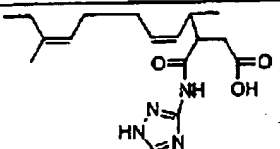
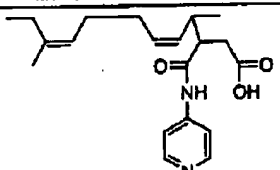
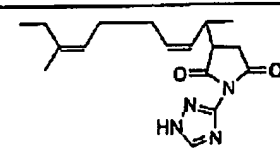
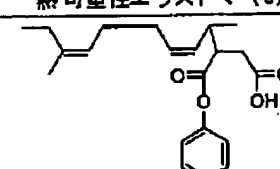
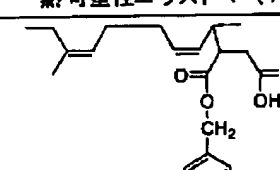
[0090] (Example 1 of comparison) The outflow start temperature of maleic-anhydride denaturation

liquefied polyisoprene rubber (1), and (Kuraray and LIR-410M) which were used in the example 1 is shown in Table 1.

[0091] (Example 2 of comparison) It sets in the example 1 and is 3-amino. -Although reacted like the example 1 except having replaced with 1, 2, and 4-triazole and having used the alpha olefin of carbon numbers 3-18, the reactant of a gel was not obtained but the elastomer was still liquefied.

[0092]

[Table 1]

表1		流出開始温度
実施例1	 熱可塑性エラストマー(3)	110 °C
実施例2	 熱可塑性エラストマー(5)	68 °C
実施例3	 熱可塑性エラストマー(6)	134 °C
実施例4	 熱可塑性エラストマー(7)	73 °C
実施例5	 熱可塑性エラストマー(8)	42 °C
比較例1	LIR-410M	室温以下
比較例2	LIR-410Mと $C_3H_7-C_{18}H_{37}$ との反応物	室温以下

[0093] % of the rate maleic-anhydride denaturation polypropylene of <composition of thermoplastics of hydrogen bond nature which becomes side chain from plastics nature polymer which has (i) carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine> (example 6) denaturation (acid-number: -- 52 mmg/KOH) of 3.8 mols In weight average molecular weight 30000 [ about ] (the GPC method), the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, and the you MEKKUSU 1010 100 weight section 3-amino -The 1, 2, and 4-triazole 3.9 weight section (it is 0.5Eq to 1Eq of bases guided from a maleic anhydride) was added, and heating mixture was carried out at 170 degrees C with the desk small kneader machine for 0.5 hours. Target thermoplastics was obtained after checking having become uniform.

Hydrogen bond nature was evaluated by measuring the temperature (outflow start temperature) which shows the fluidity of the obtained thermoplastics. The evaluation method is the same as the method in examples 1-5. Moreover, the strand configuration was observed. Breaking strength was measured using the obtained strand. A result is shown in Table 2.

[0094] <Strand configuration> On condition that the above-mentioned outflow start thermometry, viewing estimated the configuration of the strand which flowed out. It is shown that the strand of x was BOSOBOSO about front Naka and O having had the smooth front face of a strand.

<Breaking strength> On condition that the above-mentioned outflow start thermometry, using the strand which flowed out, the tension test was carried out by part for 50mm/of speeds of testing, and breaking strength was measured.

[0095] (Example 7) It sets in the example 6 and is 3-amino. -Except having replaced the loadings of 1, 2, and 4-triazole with the 3.9 weight sections, and having considered as the 7.8 weight sections (it being 1.0Eq to 1Eq of bases guided from a maleic anhydride), it reacted like the example 6 and target thermoplastics was obtained. Hydrogen bond nature was evaluated by measuring the temperature (outflow start temperature) which shows the fluidity of the obtained thermoplastics. Moreover, a strand configuration and breaking strength were measured and evaluated. A result is shown in Table 2.

[0096] (Example 8) It sets in the example 6 and is 3-amino. -Except having replaced the loadings of 1, 2, and 4-triazole with the 3.9 weight sections, and having considered as the 11.7 weight sections (it being 1.5Eq to 1Eq of bases guided from a maleic anhydride), it reacted like the example 6 and target thermoplastics was obtained. Hydrogen bond nature was evaluated by measuring the temperature (outflow start temperature) which shows the fluidity of the obtained thermoplastics. Moreover, a strand configuration and breaking strength were measured and evaluated. A result is shown in Table 2.

[0097] (Example 3 of comparison) The outflow start temperature of the maleic-anhydride denaturation polypropylene (the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, you MEKKUSU 1010) used in the example 6 is shown in Table 2.

[0098] (Example 4 of comparison) It sets in the example 6 and is 3-amino. -Although reacted like the example 6 except having replaced with 1, 2, and 4-triazole and having used the hexandiol 2.8 weight section (it being 0.5Eq to 1Eq of bases guided from a maleic anhydride), the strand with which the obtained reactant is BOSOBOSO and a front face can present a tension test with it was not obtained.

[0099] (Example 5 of comparison) It sets in the example 6 and is 3-amino. -It replaced with 1, 2, and 4-triazole, and although reacted like the example 6 except having used the hexandiol 5.5 weight section (it being 1.0Eq to 1Eq of bases guided from a maleic anhydride), the strand with which a tension test can be presented like the example 5 of comparison was not obtained.

[0100]

表 2

	比較例			実施例		
	3	4	5	6	7	8
無水マレイン酸変性 ポリプロピレン アミノトリアゾール (当量) ヘキサンジオール (当量)	100	100	100	100 3.9 (0.5)	100 7.8 (1.0)	100 11.7 (1.5)
流出開始温度[℃]	127	130	132	134	136	135
ストランド形状	○	×	×	○	○	○
破断強度 [MPa]	2.9	×*	×*	4.1	4.2	4.5

The unit of a compound is the weight section. ( ) Inside is the equivalent.

x\* : It means that it was not able to measure.

[0101]

[Effect of the Invention] The thermoplastic elastomer of this invention has in a molecule the hydrogen bond nature machine of the specific structure which can carry out self-bridge formation, repeats bridge formation hardening in ordinary temperature, and the fluid manifestation by heating, and can reappear. This thermoplastic elastomer forms hydrogen bond to an elevated temperature, is excellent in thermal resistance, and cannot carry out a cold flow easily while becoming a rubber elasticity object by hydrogen bond. Moreover, at the time of the heating at high temperature exceeding heat-resistant temperature, \*\*\*\*\* shows a remarkable fluidity, it can be fabricated and processed and recycling use is easy. This thermoplastic elastomer is new and use for various uses is possible for it. The thermoplastics of this invention has in a molecule the hydrogen bond nature machine of the specific structure which can carry out self-bridge formation, repeats bridge formation hardening in ordinary temperature, and the fluid manifestation by heating, and can reappear. The thermoplastics of this invention forms hydrogen bond to an elevated temperature, and it has the outstanding breaking strength, is excellent in thermal resistance, and it cannot carry out a cold flow easily. Moreover, at the time of heating exceeding heat-resistant temperature, \*\*\*\*\* shows a remarkable fluidity. the temperature which shows a remarkable fluidity is called molding-temperature grade of the olefin system resin which has not received denaturation -- comparatively, it comes out enough, is, and can be easily fabricated and processed at low-temperature heating temperature, and recycling use is easy This thermoplastics is new and use for various uses is possible for it.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

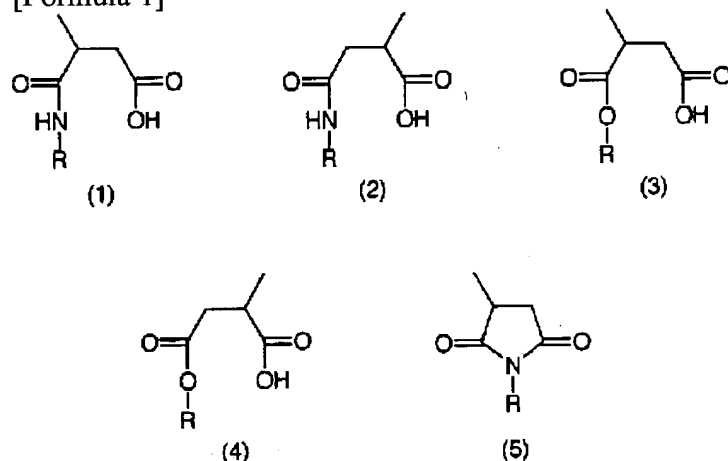
## [Claim(s)]

[Claim 1] To a side chain, it is (i). Thermoplastic elastomer of the hydrogen bond nature which consists of elastomer nature polymer which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine.

[Claim 2] Above (i) Thermoplastic elastomer according to claim 1 whose carbonyl group content machine is at least one sort of an amide, ester, imide, and a carboxyl.

[Claim 3] Thermoplastic elastomer according to claim 1 or 2 which has at least one basis of the following formula (1), (2), (3), (4), and (5).

## [Formula 1]



(Rは複素環アミン)

[Claim 4] The manufacture method of the thermoplastic elastomer characterized by making the elastomer nature polymer which has a cyclic-anhydride machine in a side chain, and a heterocycle amine content compound react to the bottom of the temperature in which this heterocycle amine content compound can carry out chemical combination with a cyclic-anhydride machine, and obtaining thermoplastic elastomer according to claim 1 to 3.

[Claim 5] To a side chain, it is (i). Thermoplastics of hydrogen bond nature which consists of plastics nature polymer which has a carbonyl group content machine and (ii) heterocycle amine content machine.

[Claim 6] (i) Thermoplastics according to claim 5 whose carbonyl group content machine is at least one sort of an amide, ester, imide, and a carboxyl.

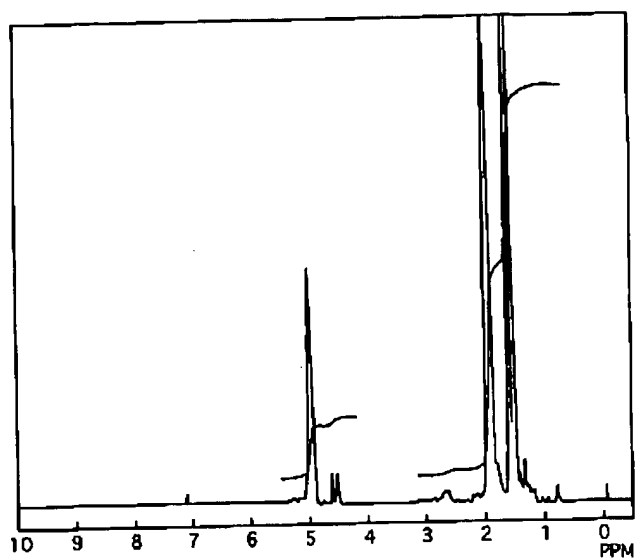
[Claim 7] Thermoplastics according to claim 5 or 6 which has at least one basis of a formula (1) according to claim 3, (2), (3), (4), and (5).

[Claim 8] The manufacture method of the thermoplastics characterized by making the plastics nature polymer which has a cyclic-anhydride machine in a side chain, and a heterocycle amine content

compound react to the bottom of the temperature in which this heterocycle amine content compound can carry out chemical combination with a cyclic-anhydride machine, and obtaining thermoplastics according to claim 5 to 7.

---

[Translation done.]

Drawing selection drawing 1

[Translation done.]



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-169527

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C08F246/00

C08F297/00

(21)Application number : 11-283469

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO  
LTD:THE

(22)Date of filing : 04.10.1999

(72)Inventor : IGAWA KATSUHIRO  
CHINO KEISUKE

(30)Priority

Priority number : 10281038

Priority date : 02.10.1998

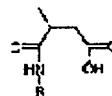
Priority country : JP

## (54) THERMOPLASTIC ELASTOMER, THERMOPLASTIC RESIN, AND THEIR PRODUCTION

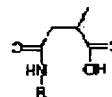
(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thermoplastic elastomer which can repeatedly undergo thermotropical crosslinking and de-crosslinking and can develop very easily sufficient rubber properties at a practically durable high temperature, which elastomer has carbonyl-containing groups and heterocyclic amine containing groups as the side chains and has the capability of hydrogen bonding.

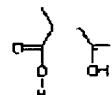
**SOLUTION:** It is desirable that the carbonyl-containing group is at least one selected from among an amido, an ester group, an imido, and a carboxyl, and it is also desirable that it has at least one of groups of formulae I, II, III, IV and V. In the formulae, R is a heterocyclic amine. This elastomer is obtained by reacting an elastomeric polymer having cyclic acid anhydride groups as the side chains with a heterocyclic amine-containing compound at a temperature at which the heterocyclic amine containing compound can chemically combine with the cyclic acid anhydride groups. The carbonyl-containing groups and the heterocyclic amine containing groups constitute pendants as the side chains of the elastomeric polymer and are chemically stably bonded to the main chain.



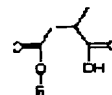
I



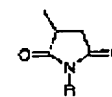
II



III



IV



V

*R = 1,2-4 furazole (see d.g.)*

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-169527  
(P2000-169527A)

(43)公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 F 246/00  
297/00

識別記号

F I  
C 0 8 F 246/00  
297/00

ターマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平11-283469  
(22)出願日 平成11年10月4日(1999.10.4)  
(31)優先権主張番号 特願平10-281038  
(32)優先日 平成10年10月2日(1998.10.2)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000006714  
横浜ゴム株式会社  
東京都港区新橋5丁目36番11号  
(72)発明者 井川 勝弘  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内  
(72)発明者 知野 圭介  
神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内  
(74)代理人 100080159  
弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー、熱可塑性樹脂、およびそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】温度変化により硬化および流動化を繰返し再現しうる新規な熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂の提供。

【解決手段】側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマー、および、側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性樹脂により、上記課題を解決する。

## 【特許請求の範囲】

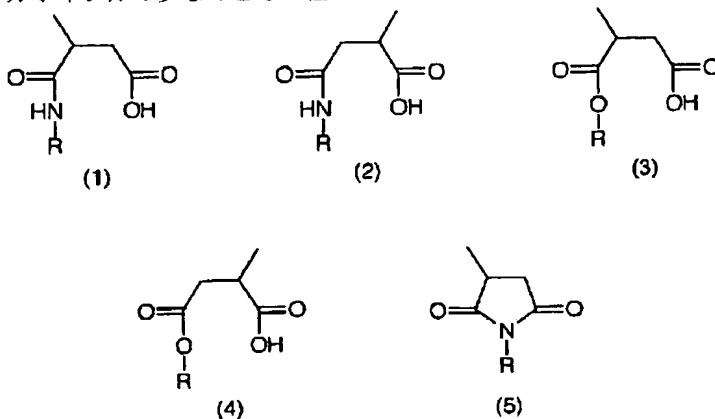
【請求項1】側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマー。

【請求項2】前記(i)カルボニル基含有基が、アミド、エステル、イミドおよびカルボキシルの少なくとも1種\*

\*である請求項1に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項3】下記式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の少なくとも1つの基を有する請求項1または2に記載の熱可塑性エラストマー。

## 【化1】



(Rは複素環アミン)

【請求項4】環状酸無水物基を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的結合しうる温度下に反応させて、請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを得ることを特徴とする熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項5】側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性樹脂。

【請求項6】(i)カルボニル基含有基が、アミド、エステル、イミドおよびカルボキシルの少なくとも1種である請求項5に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項7】請求項3に記載の式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の少なくとも1つの基を有する請求項5または6に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項8】環状酸無水物基を側鎖に有するプラスチック性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的結合しうる温度下に反応させて、請求項5～7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を得ることを特徴とする熱可塑性樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度変化により硬化および流動化を繰返し再現しうる新規な熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性エラストマーは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有する従来の加硫ゴムに対して、物理的架橋を利用するもので

あり、予備成形などを含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせずに、熱可塑性樹脂と同様に加熱溶解により容易に成形加工することができる。

【0003】このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たす拘束相(ハードセグメント)となつて、ゴム成分(ソフトセグメント)の塑性変形を阻止し、温度上昇により樹脂成分の軟化あるいは融解により塑性変形するものが知られている。上記のような樹脂成分とゴム成分とを含む熱可塑性エラストマーとしては、具体的にはスチレン・ブタジエンブロック共重合体、イソプレンマルチブロック共重合体などのブロック共重合体、およびポリプロピレンとエチレン・プロピレン・ジエン共重合体(EPM)との樹脂/ゴムブレンド物などが知られている。さらに上記のような樹脂/ゴムブレンド物中のゴム成分(EPM)を過酸化物などで架橋したものも知られている。

【0004】上記のような公知の熱可塑性エラストマーでは、拘束相を形成するために樹脂成分を含ませており、従来の加硫ゴムに比べるとゴム弾性が低下することは否めない。このためもし、拘束相を形成するための樹脂成分を含まなくても熱可塑性を示すような熱可塑性エラストマーが出現すれば、換言すれば、加硫ゴムに熱可塑性(流動性)を付与することができれば、従来必要とされていた混練り、予備成形、加硫などの煩雑な工程を行わなくても、簡便な加熱成形加工によりゴム弾性体を得ることができ、その産業上の利用価値は極めて高い。

【0005】ところで熱可塑性樹脂の改質方法として水素結合を利用することが知られている。たとえば特開昭

63-69864号公報には、ガラス転移点以上の温度で水素結合量(架橋)を低下させて変形させても、再びガラス転移点以下の温度に冷却すれば元の形状に復元するような形状記憶性樹脂が提案されている。好ましい具体例として、エポキシ化合物とアミン硬化剤との硬化反応時に多量の水素結合を含ませ成形することが開示されている。また樹脂の流動性改良剤として分子量の小さい化合物あるいは流動性の大きい熱可塑性樹脂を添加したときに、耐熱性あるいは剛性が低下するのを抑制するために水素結合を利用する方法が提案されている。たとえば熱可塑性樹脂に、ヒドロキシル基を有する化合物と、該基と水素結合しうる基を有する化合物とを添加することにより熱可塑性樹脂の流動性および耐熱性を向上させる方法(特開平5-339420号公報)、あるいはカルボキシル基を有するスチレン系樹脂に、熱可塑性樹脂と、カルボキシル基と水素結合しうる官能基を有する化合物とを添加して、スチレン系樹脂の剛性および流動性を改良する方法(特開平7-331002号公報)などが開示されている。

【0006】上記のような水素結合を架橋形成に利用すれば熱可塑性エラストマーが得られることも理論上は知られているが、実用面で使用しうるものは知られていない。すなわち水素結合は化学結合に比べて結合エネルギーが小さく熱などの影響をうけて架橋崩壊しやすい。

【0007】一方、環境保護や省資源等の立場から、使用済の樹脂の再利用が要求される状況となっている。オレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂は、耐熱性と高温時の機械的強度等の改良のために、シラノール縮合反応の利用等による架橋処理を施す方法が多用されている。しかし、この、架橋処理を施して架橋体とされた樹脂は、もはや熱可塑性を有さず熔融成形による再利用は不可能であるため、架橋体と熱可塑性の両立が強く求められている。特開平11-1406578号公報に、カルボン酸無水物変性オレフィン系樹脂に、第1級炭素原子に結合した水酸基を有さず、第2級炭素原子に結合した水酸基を2個以上有する水酸基含有化合物を配合したオレフィン系樹脂組成物が開示されている。この熱可塑性樹脂は、不飽和カルボン酸無水物変性オレフィン系樹脂に特定の水酸基含有化合物を配合することによって、低温下での架橋の形成と高温下での架橋の解離を繰り返し得る、いわゆる熱可逆架橋性のオレフィン系樹脂組成物で、架橋形成性と架橋解離性、耐熱性と熔融流動性の改良を狙ったものである。しかし、この熱可塑性樹脂組成物は、架橋形成反応速度は高いが、変性を受けていないオレフィン系樹脂に比較すると架橋解離温度がかなり高く、高温でなければ良好な熔融流動性を示さない。そこで、変性を受けていないオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂の成形温度で十分に熔融流動性を示すと共に、低温では架橋形成により優れた破断強度等の機械的強度を有し、温度変化により硬化および流動化を繰り返し再現し

得る熱可塑性樹脂が出現すれば、その産業上の利用価値、および、環境保護上の価値は極めて高い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、分子内に水素結合時にドナーになりうる基とアクセプターになりうる基とを両具することにより自己架橋しうる構造を有し、サーモトロピカルな架橋・脱架橋を繰り返し再現することができるとともに、極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成してゴムとして実用しうる充分なゴム特性を発現し、一方高温加熱時には優れた流動性を示す水素結合性の新規な熱可塑性エラストマーを提供することを目的とする。

【0009】さらに、分子内に水素結合時にドナーになりうる基とアクセプターになりうる基とを両具することにより自己架橋しうる構造を有し、サーモトロピカルな架橋・脱架橋を繰り返し再現することができるとともに、極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成して、優れた破断物性、耐熱性を示し、一方高温加熱時には優れた流動性を示す水素結合性の新規な熱可塑性樹脂を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、水素結合を利用した熱可塑性エラストマーについて研究したところ、側鎖に、カルボニル基含有基と、複素環アミン含有基とを両具するエラストマーは、サーモトロピカルな水素結合性の架橋構造を形成し、常温(使用)時の架橋と、加熱時の脱架橋流動化を繰り返し再現することができるだけでなく、上記側鎖を有するエラストマーは極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成してゴムとして実用しうる充分なゴム特性を発現し、一方高温加熱時には優れた流動性を示すことを見出した。そしてこのような熱可塑性エラストマーは、拘束相を形成するための熱可塑性樹脂を含ませる必要がなく、従来汎用されている熱可塑性エラストマーに比べてエラストマー本来の特性を充分に発現することが可能であることを見出して本発明を完成するに至った。

【0011】また、本発明者は、さらに、水素結合を利用した熱可塑性樹脂について研究し、側鎖に、カルボニル基含有基と、複素環アミン含有基とを両具する樹脂は、サーモトロピカルな水素結合性の架橋構造を形成し、常温(使用)時の架橋と、加熱時の脱架橋流動化を繰り返し再現することができるだけでなく、上記側鎖を有する樹脂は極めて容易に、かつ使用に耐えうる高温まで安定な水素結合を形成して優れた破断強度等の機械的強度を発現し、一方高温加熱時には容易に優れた流動性を示すことを見出して本発明を完成するに至った。

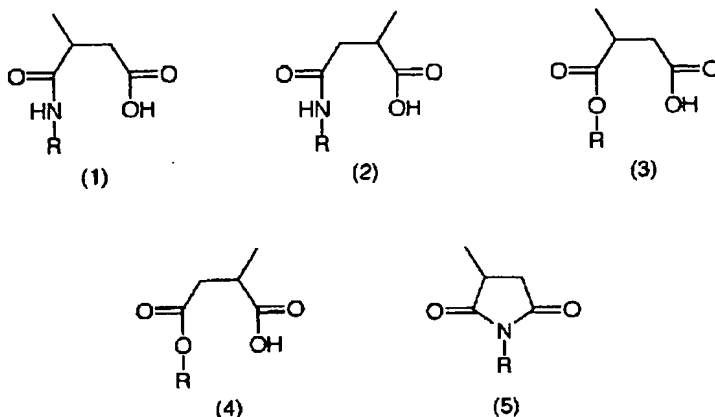
【0012】すなわち本発明の熱可塑性エラストマーは、側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなり、水素結合性であることを特徴としている。上記(i)

カルボニル基含有基は、環状酸無水物から導かれる基であることが好ましい。また(ii)複素環アミン含有基は、(i)カルボニル基含有基を介してエラストマー性ポリマーに結合していることが好ましい。具体的には、(i)カルボニル基含有基が、アミド、エステル、イミドおよびカルボキシルの少なくとも1種であることが好ましい。\*

\*本発明の熱可塑性エラストマーでは、側鎖として、具体的に下記式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の少なくとも1つの基を有していることが好ましい。

【0013】

【化2】



(Rは複素環アミン)

【0014】上記のような熱可塑性エラストマーは、たとえば環状酸無水物基を側鎖に有するエラストマー性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的結合しうる温度下に反応させることにより製造することができる。

【0015】また、本発明の熱可塑性樹脂は、側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなり、水素結合性であることを特徴としている。上記(i)カルボニル基含有基は、環状酸無水物から導かれる基であることが好ましい。また(ii)複素環アミン含有基は、(i)カルボニル基含有基を介してプラスチック性ポリマーに結合していることが好ましい。具体的には、(i)カルボニル基含有基が、アミド、エステル、イミドおよびカルボキシルの少なくとも1種であることが好ましい。本発明の熱可塑性樹脂では、側鎖として、具体的に上記式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)の少なくとも1つの基を有していることが好ましい。

【0016】上記のような熱可塑性樹脂は、たとえば環状酸無水物基を側鎖に有するプラスチック性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的結合しうる温度下に反応させることにより製造することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明は、下記に示す2態様を含む。

本発明の第1の態様：側鎖(分子末端も含む)に、水素結合性の(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる熱可塑性エラストマー(以下、本発明の熱可塑性エラストマ

ーと記す)。

本発明の第2の態様：側鎖(分子末端も含む)に、水素結合性の(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる熱可塑性樹脂(以下、本発明の熱可塑性樹脂と記す)。

【0018】ここで側鎖に(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有するとは、エラストマー性ポリマーもしくはプラスチック性ポリマーの主鎖を形成する原子(通常炭素)に、これらの基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基が化学的に安定な結合(共有結合)をしていることを意味する。これに対して「水素結合」は、たとえば電気陰性度の高い原子どうしが水素を介して物理的に結合するものであって、その結合エネルギーは通常1~8kcal/mol程度であって化学結合に比べて低い。

【0019】<本発明の第1の態様>本発明の第1の態様において主鎖となるエラストマー性ポリマーは、一般的に加硫(架橋、硬化)用ゴム弾性材料として公知の天然高分子または合成高分子である。このようなエラストマー性ポリマーとしては、具体的にたとえば、天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロブレンゴムなどのジエン系ゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン系ゴム(EPDM、EPM)、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのオレフィン系ゴム、エピクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴムなどを挙げることができる。

【0020】また樹脂成分を含む熱可塑性エラストマー(TPE)であってもよく、たとえば水添されていても

よいポリスチレン系TPE (SBS、SIS、SEBS)、ポリオレフィン系TPE、ポリ塩化ビニル系TPE、ポリウレタン系TPE、ポリエステル系TPE、ポリアミド系TPEなどであってもよい。

【0021】上記のようなエラストマー性ポリマーは、液状、固体状いずれであってもよい。またその分子量は特に限定されず、使用目的、架橋密度などに応じて適宜選択することができるが、熱可塑性エラストマーを製造する際の利便性、および熱可塑性エラストマー加熱(脱架橋)時の流動性から液状ゴムであることが好ましい。また液状を示すような分子量であることが望ましく、たとえばイソプレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは、重量平均分子量が10,000~50,000好ましくは10,000~10万程度であることが望ましい。

【0022】本発明の第1の態様において、上記のようなエラストマー性ポリマーの側鎖に結合した(i)カルボニル基含有基は、水素結合性であり、具体的にカルボニル基、カルボキシ基(OH)、アミド基、エステル基、イミド基などが挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては、カルボン酸およびその誘導体が特に限定されることなく挙げられる。カルボン酸化合物としては、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸などいずれであってもよい。またカルボン酸誘導体としてはカルボン酸無水物、エステル、ケトン、アミノ酸、アミド類、イミド類、チオカルボン酸(メルカプト基含有カルボン酸)が挙げられる。

【0023】具体的には、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸などのカルボン酸および置換基含有カルボン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物、マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、エチルアセテートなどの脂肪族エステル、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエートなどの芳香族エステル、キノン、アントラキノ、ナフトキノなどのケトン、グリシン、トリシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、N-(p-アミノベンゾイル)-β-アラニンなどのアミノ酸、マレインアミド、マレインアミド酸(マレインモノアミド)、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレーラミド、N-アセチルエタノールアミン、N、N'-ヘキサメチレンビスアセトアミド、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸などのアミド類、マレインイミ

ド、スクシンイミドなどのイミド類が挙げられる。

【0024】また(ii)複素環アミン含有基は、含窒素複素環または該複素環を含む化合物から導入される。含窒素複素環は、複素環内に水素結合性のアミノ基を含むかまたは発生する構造であればよい。このような含窒素複素環としては、たとえばピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミンなどが挙げられる。含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。

【0025】また含窒素複素環を含む化合物は、上記のような複素環骨格を有していればよく、特に限定されないが、たとえばエラストマー性ポリマーの主鎖炭素と化学(共有)結合しうる基を有していてもよい。このような基としては、たとえばアミノ基、水酸基、メチレン基、エチレン基、カルボン酸などが挙げられる。このような含窒素複素環を含む化合物としては、具体的に、ジピリジル、エチレンジピリジル、トリメチレンジピリジル、ジピリジリアミン、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-ベンズイミダゾールウレア、ピロール-2-カルボン酸、3-メチルピラゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4(or 2)-ヒドロキシメチルピリジン、2(or 4)-(β-ヒドロキシエチル)-ピリジン、2(or 4)-(2-アミノエチル)-ピリジン、2(or 4)-アミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2-アミノ-6-ヒドロキシピリジン、6-アザチミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シトラジン酸、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノメチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチルアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチロール-1, 2, 4-トリアゾール、3-ヒドロキシ-1, 2, 4-トリアゾール、2-ヒドロキシトリアジン、2-アミノトリアジン、2-ヒドロキシ-5-メチルトリアジン、2-アミノ-5-メチルトリアジン、2-ヒドロキシピリミジン、2-アミノピリミジン、2-アミノピラジン、2-ヒドロキシピラジン、6-アミノプリン、6-ヒドロキシプリンなどが挙げられる。

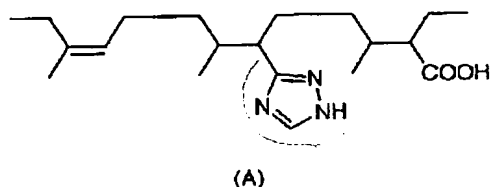
【0026】本発明の熱可塑性エラストマーは、上記のような(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを、側鎖に、かつ1分子中に有するエラストマー性ポリマーからなる。上記(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、エラストマー性ポリマーの側鎖にペンダントしてあって、前述したように化学的に安定な結合をしている。この際、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、互いに独立の側鎖としてポリマー主鎖に結合していてもよく、また互いに異なる基を介して主鎖に結合することにより、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの

側鎖を形成していてもよい。このように(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖が形成される場合には、主鎖との結合のみならず、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とも化学的に結合している。この(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とは何らかの結合を介して結合しているもよい。

【0027】(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基が、エラストマー性ポリマーの主鎖に独立に結合した熱可塑性エラストマーの一例として、イソプレングムの側鎖に、(i)カルボニル基含有基としてカルボキシル基と(ii)複素環アミン含有基として1,2,4-トリアゾールとが結合した熱可塑性エラストマー(A)の構造を模式的に以下に示す。

【0028】

【化3】

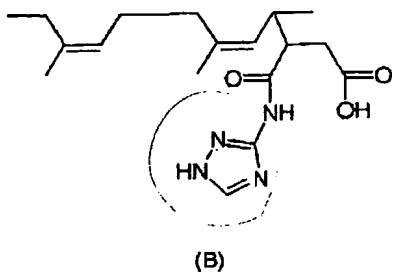


(A)

【0029】また互いに異なる基を介して主鎖に結合することにより、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖を形成している熱可塑性エラストマーの一例として、エラストマー性ポリマーがイソプレングムであり、(i)カルボニル基含有基が無水マレイン酸から導かれる基であり、(ii)複素環アミンが3-アミノ-1,2,4-トリアゾールから導かれる基である熱可塑性エラストマー(B)の構造を模式的に以下に示す。この熱可塑性エラストマー(B)は、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールと、無水マレイン酸との反応により、無水マレイン酸が開環して形成されたアミド結合基と、カルボキシル基とを一側鎖に分岐状に有している。

【0030】

【化4】



(B)

【0031】本発明の第1の態様では、上記のうちでも、(i)カルボニル基含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などの環状酸無水物、特に無水マレイン酸から導かれる基が好ましい。

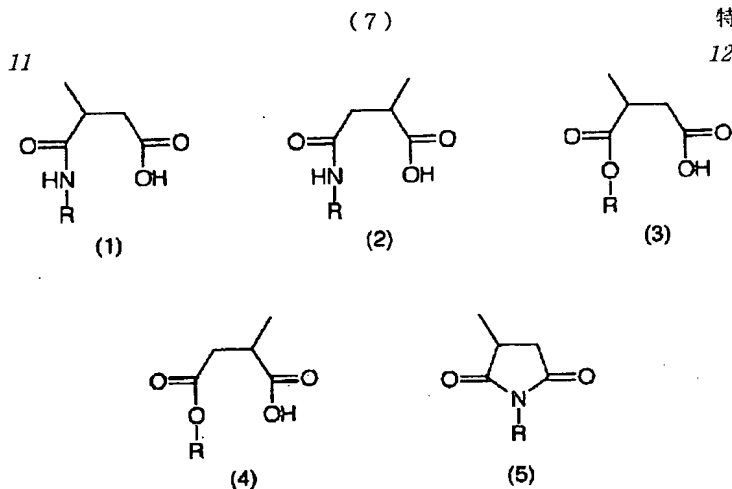
【0032】(ii)複素環アミン含有基としては、好ましくは骨格中に2以上の窒素を有する複素環、さらに好ましくは3以上の窒素を有する複素環、特に好ましくはトリアゾール環から導かれる基が好ましい。具体的に3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-ヒドロキシー-1,2,4-トリアゾール、3-アミノメチル-1,2,4-トリアゾール、3-メチルアミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メチロール-1,2,4-トリアゾールなどから導かれる基が好ましい。

【0033】また上記に熱可塑性エラストマー(B)として示されるように、主鎖に(i)カルボニル基含有基を介して(ii)複素環アミン含有基が結合して一側鎖を形成した構造のものが好ましい。

(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とが一側鎖を形成する構造では、(ii)複素環アミン含有基と前記(i)カルボニル基含有基中のカルボニル基とで、アミド、エステル、およびイミドの少なくとも1種の結合、あるいはこの少なくとも1種の結合とカルボキシル基とが形成されていることが好ましい。特に環状酸無水物と、(ii)複素環アミン含有基との結合により形成される側鎖は、アミド、エステル、またはイミドとともにカルボキシル基を有している。このような結合、アミド、エステル、またはイミドを有する側鎖の具体例を以下に示す(アミド：下記式(1)、(2)、エステル：下記式(3)、(4)、イミド：下記式(5))。

【0034】

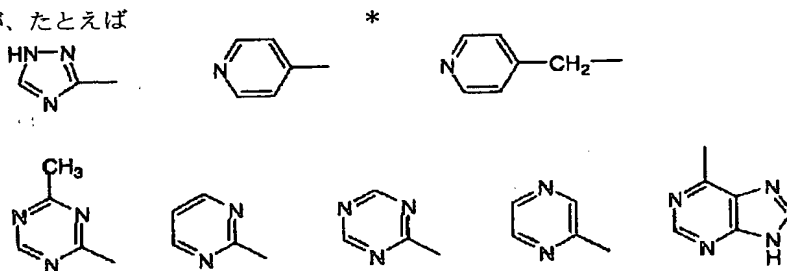
【化5】



(Rは複素環アミン)

【0035】上記にRで示される複素環アミンとして  
は、特に限定されないが、たとえば

\*【化6】



などが挙げられる。

【0036】また(i)カルボニル基含有基が環状酸無水物から導かれる基であるか、および/または(ii)複素環アミン含有基がトリアゾール化合物から導かれる基であるときには、これらの基が主鎖に独立に結合したものが好ましい。

【0037】上記のような本発明の熱可塑性エラストマーは、エラストマー性ポリマーの側鎖に、上記(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有する構造とすることができればその製法は特に限定されない。たとえばエラストマー性ポリマー製造時に、該ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、上記基を導入しうる共重合モノマーとを共重合させて、側鎖に(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有する構造の熱可塑性エラストマーを直接製造してもよく、また予め重合などにより主鎖(エラストマー性ポリマー)を形成し、次いで(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。

【0038】本発明の熱可塑性エラストマーのうちでも、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基の両方の基を一侧鎖中に有するものは、たとえば(i)カルボニル基含有基で変性されたエラストマーを、(ii)複素環アミン含有基を導入しうる化合物と反応させて、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を結合させることにより得ることができる。

(i)カルボニル基含有基を有する変性エラストマーは、

たとえばブタジエンゴムなどのジエン系ゴムと、メルカプト酢酸を含むトルエン溶液を、室温で、窒素雰囲気下、1時間攪拌し、反応混合物をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することにより得ることができる。

【0039】このような変性エラストマーとして市販品を利用することもでき、たとえば側鎖にカルボニル基含有基を有するエラストマーとして、LIR-410M(クラレ製)などの無水マレイン酸変性イソブレンゴム、LIR-410(クラレ製)などのカルボキシル変性イソブレンゴム、クライナック110、-221、-231(ポリサー製)などのカルボキシル変性ニトリルゴム、CPIB(日石化学(株)製)、HRPIB(日石化学ラボ試作品)などのカルボキシル変性ポリブテン、ニュクレル(三井デュポンポリケミカル(株)製)、ユカロン(三菱化学社製)などを挙げることができる。

【0040】また予め(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を導入しうる化合物同士を結合させた後、エラストマー性ポリマーの側鎖に結合させることもできる。上記のような各製法においては、エラストマー性ポリマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、あるいは互いに結合したものであるかは、NMRスペクトルなどの常套の分析手段で確認することができる。

【0041】本発明の第1の態様では、上記のうちでも予め形成されたエラストマー性ポリマー(主鎖)の側鎖に(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有

30

40

50



基の基を結合させることが好ましく、特に環状酸無水物を側鎖に有する変性エラストマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度下に反応させることが好ましい。この反応により、酸無水物は開環してもよい。

【0042】複素環アミン含有化合物が化学的結合しうる温度は、化合物の種類によっても異なるが、通常、室温～150℃程度である。より具体的に、たとえば無水マレイン酸変性イソプレンゴムと、複素環アミン含有化合物としての3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとの反応では、反応温度が120℃程度であると、無水マレイン酸と3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとが化学的に結合して、前記式(A)中に示されるようなアミド結合を有する側鎖を形成するが、カルボニル基がカルボキシル基のときは、反応温度は同じでも3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールは、カルボキシル基あるいはエラストマー主鎖とのいずれとも水素結合することはあっても、化学的に結合することは困難である。反応時間は、通常3～5時間程度である。

【0043】次に、本発明の第2の態様について説明する。

＜本発明の第2の態様＞本発明の第2の態様は、側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性樹脂である。本発明の第2の態様において主鎖となるプラスチック性ポリマーは、一般的に熱可塑性樹脂として公知の合成高分子である。このようなプラスチック性ポリマーとしては、具体的にたとえば、低密度・中密度・高密度ポリエチレン等（分岐状又は直鎖状）のエチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等のα-オレフィンとの共重合体、エチレンと、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、又はそれらのエステル等の他単量体との共重合体等のエチレン系樹脂、プロピレンの単独重合体（ポリプロピレン、PP）、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等のα-オレフィンとの共重合体、プロピレンと、イソプレン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン等のジエン化合物等の他単量体との共重合体等のプロピレン系樹脂、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1等のα-オレフィンの単独重合体や共重合体、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレンとのグラフト重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル、スチレンとの共重合体（AS樹脂）、一般用ポリスチレン、耐衝撃用ポリスチレン等

のスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド樹脂等が挙げられる。これらの中でも、特に、エチレン系樹脂、プロピレン系樹脂といったオレフィン系樹脂が、耐熱性、機械的強度の向上、接着性付与に優れるという理由から好ましい。

【0044】上記のようなプラスチック性ポリマーは、分子量は特に限定されず、使用目的、架橋密度などに応じて適宜選択することができるが、熱可塑性樹脂を製造する際の利便性、および熱可塑性樹脂加熱（脱架橋）時の流動性から、その分子量は、例えば、ポリプロピレンでは、数平均分子量が1000～500000であると好ましい。

【0045】本発明の第2に態様において、上記のようなプラスチック性ポリマーの側鎖に結合した(i)カルボニル基含有基は、水素結合性であり、具体的にカルボニル基、カルボキシル基、アミド基、エステル基、イミド基などが挙げられる。このような基を導入しうる化合物としては、カルボン酸およびその誘導体が特に限定されることなく挙げられる。カルボン酸化合物としては、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸などいずれであってもよい。またカルボン酸誘導体としてはカルボン酸無水物、エステル、ケトン、アミノ酸、アミド類、イミド類、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）が挙げられる。

【0046】カルボン酸化合物、カルボン酸誘導体の具体例としては、本発明の第1の態様において、カルボン酸化合物、カルボン酸誘導体の具体例として例示した化合物と同様の化合物が例示される。

【0047】また(ii)複素環アミン含有基は、含窒素複素環または該複素環を含む化合物から導入される。含窒素複素環は、複素環内に水素結合性のアミノ基を含むかまたは発生する構造であればよい。このような含窒素複素環としては、たとえば、本発明の第1の態様において、含窒素複素環として例示した化合物と同様の化合物が例示される。含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。

【0048】また含窒素複素環を含む化合物は、上記含窒素複素環として例示されるような複素環骨格を有していればよく、特に限定されないが、たとえばプラスチック性ポリマーの主鎖炭素と化学（共有）結合しうる基を有していてもよい。このような基としては、たとえばアミノ基、水酸基、メチレン基、エチレン基、カルボン酸などが挙げられる。このような含窒素複素環を含む化合物としては、本発明の第1の態様において、含窒素複素環を含む化合物の具体例として例示した化合物と同様の化合物が例示される。

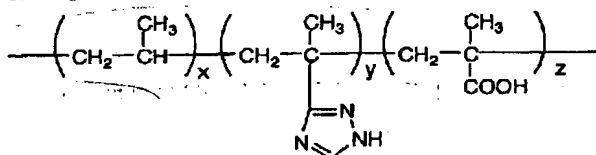
【0049】本発明の熱可塑性樹脂は、上記のような(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを、側鎖に、かつ1分子中に有するプラスチック性ポリ

マーからなる。上記(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、プラスチック性ポリマーの側鎖にペンダントしてあって、前述したように化学的に安定な結合をしている。この際、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、互いに独立の側鎖としてポリマー主鎖に結合していてもよく、また互いに異なる基を介して主鎖に結合することにより、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖を形成していてもよい。このように(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖が形成される場合には、主鎖との結合のみならず、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とも化学的に結合している。この(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とは何らかの結合を介して結合していてもよい。

【0050】(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基が、プラスチック性ポリマーの主鎖に独立に結合した熱可塑性樹脂の一例として、ポリプロピレンの側鎖に、(i)カルボニル基含有基としてカルボキシル基と(ii)複素環アミン含有基として1, 2, 4-トリアゾールとが結合した熱可塑性樹脂(C)の構造を模式的に以下に示す。

【0051】

【化7】



(C)

(式中、 $x = 40 \sim 99.8$ 、 $y = 0.1 \sim 30$ 、 $z = 0.1 \sim 30$ である。)

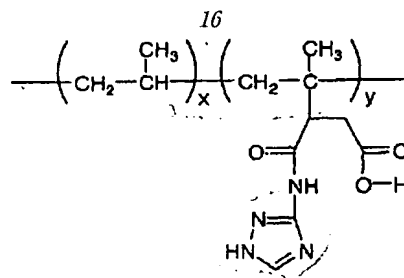
【0052】また互いに異なる基を介してプラスチック性ポリマーの主鎖に結合することにより、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖を形成している熱可塑性樹脂の一例として、プラスチック性ポリマーがポリプロピレンであり、(i)カルボニル基含有基が無水マレイン酸から導かれる基であり、(ii)複素環アミンが3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールから導かれる基である熱可塑性樹脂(D)の構造を模式的に以下に示す。この熱可塑性樹脂(D)は、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールと、無水マレイン酸との反応により、無水マレイン酸が開環して形成されたアミド結合基と、カルボキシル基とを一側鎖に分岐状に有している。

【0053】

【化8】

(9)

特開2000-169527



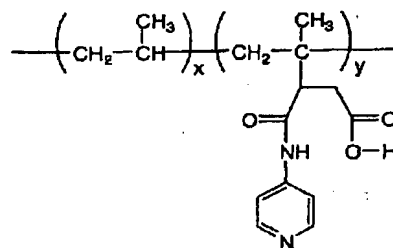
(D)

(式中、 $x = 70 \sim 99.9$ 、 $y = 0.1 \sim 30$ である。)

【0054】また、(i)カルボニル基含有基と(ii)複素環アミン含有基とで1つの側鎖を形成している熱可塑性樹脂のさらなる例として、プラスチック性ポリマーがポリプロピレンであり、(i)カルボニル基含有基が無水マレイン酸から導かれる基であり、(ii)複素環アミンがアミノピリジン(γ-体)から導かれる基である熱可塑性樹脂(E)の構造を模式的に以下に示す。この熱可塑性樹脂(E)は、アミノピリジン(γ-体)と、無水マレイン酸との反応により、無水マレイン酸が開環して形成されたアミド結合基と、カルボキシル基とを一側鎖に分岐状に有している。

【0055】

【化9】



(E)

(式中、 $x = 70 \sim 99.9$ 、 $y = 0.1 \sim 30$ である。)

【0056】本発明の第2の態様では、上記のうちでも、(i)カルボニル基含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などの環状酸無水物、特に無水マレイン酸から導かれる基が好ましい。

【0057】(ii)複素環アミン含有基としては、好ましくは骨格中に2以上の窒素有する複素環、さらに好ましくは3以上の窒素有する複素環、特に好ましくはトリアゾール環から導かれる基が好ましい。具体的に3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-ヒドロキシ-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノメチル-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチルアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチロール-1, 2, 4-トリア

ゾールなどから導かれる基が好ましい。

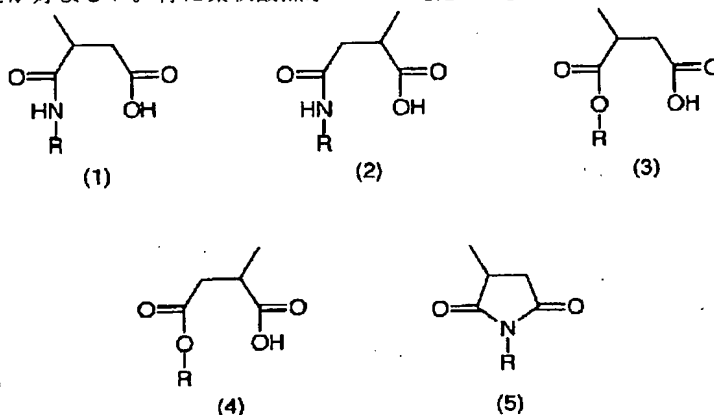
【0058】また上記に熱可塑性樹脂 (D)、(E) として示されるように、主鎖に(i) カルボニル基含有基を介して(ii) 複素環アミン含有基が結合して一側鎖を形成した構造のものが好ましい。

(i) カルボニル基含有基と(ii) 複素環アミン含有基とが一側鎖を形成する構造では、(ii) 複素環アミン含有基と前記(i) カルボニル基含有基中のカルボニル基とで、アミド、エステル、およびイミドの少なくとも1種の結合、あるいはこの少なくとも1種の結合とカルボキシル基とが形成されていることが好ましい。特に環状酸無水\*

\*物と、(ii) 複素環アミン含有基との結合により形成される側鎖は、アミド、エステル、またはイミドとともにカルボキシル基を有している。このような結合、アミド、エステル、またはイミドを有する側鎖の具体例として、本発明の第1の態様において、アミド、エステル、またはイミドを有する側鎖の具体例として(アミド：下記式(1)、(2)、エステル：下記式(3)、(4)、イミド：下記式(5)) 例示した結合と同様の結合が挙げられる。具体例を下記に示す。

【0059】

【化10】



(Rは複素環アミン)

【0060】上記にRで示される複素環アミンとしては、特に限定されないが、たとえば本発明の第1の態様において、式(1)～(5)中のRで示される複素環アミンとして例示された基と同様の基が例示される。

【0061】また(i) カルボニル基含有基が環状酸無水物から導かれる基であるか、および/または(ii) 複素環アミン含有基がトリアゾール化合物から導かれる基であるときには、これらの基が主鎖に独立に結合したものが好ましい。

【0062】上記のような本発明の熱可塑性樹脂は、プラスチック性ポリマーの側鎖に、上記(i) カルボニル基含有基および(ii) 複素環アミン含有基を有する構造とすることができればその製法は特に限定されない。たとえばプラスチック性ポリマー製造時に、該ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、上記基を導入しうる共重合モノマーとを共重合させて、側鎖に(i) カルボニル基含有基および(ii) 複素環アミン含有基を有する構造の熱可塑性樹脂を直接製造してもよく、また予め重合などにより主鎖(プラスチック性ポリマー)を形成し、次いで(i) カルボニル基含有基および(ii) 複素環アミン含有基を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。

【0063】本発明の熱可塑性樹脂のうちでも、(i) カルボニル基含有基および(ii) 複素環アミン含有基の両方の基を一側鎖中に有するものは、たとえば(i) カルボニル基含有基で変性されたプラスチック性ポリマーを、(i)

i) 複素環アミン含有基を導入しうる化合物と反応させて、(i) カルボニル基含有基および(ii) 複素環アミン含有基を結合させることにより得ることができる。

(i) カルボニル基含有基を有する変性プラスチック性ポリマーは、たとえば、ポリプロピレンなどの $\alpha$ -オレフィンと、メルカプト酢酸を含むトルエン溶液を、室温で、窒素雰囲気下、1時間攪拌し、反応混合物をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することにより得ることができる。

【0064】また予め(i) カルボニル基含有基および(ii) 複素環アミン含有基を導入しうる化合物同士を結合させた後、プラスチック性ポリマーの側鎖に結合させることもできる。上記のような各製法においては、プラスチック性ポリマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、あるいは互いに結合したものであるかは、NMRスペクトルなどの常套の分析手段で確認することができる。

【0065】本発明の第2の態様では、上記のうちでも予め形成されたプラスチック性ポリマー(主鎖)の側鎖に(i) カルボニル基含有基および(ii) 複素環アミン含有基の基を結合させることが好ましく、特に環状酸無水物基を側鎖に有するプラスチック性ポリマーと、複素環アミン含有化合物とを、該複素環アミン含有化合物が環状酸無水物基と化学的に結合しうる温度下に反応させることが好ましい。この反応により、酸無水物は開環しても

よい。複素環アミン含有化合物が化学的結合しうる温度は、化合物の種類によっても異なるが、通常、室温～150℃程度である。

【0066】このような変性プラスチック性ポリマーとして市販品を利用することもでき、たとえば側鎖にカルボニル基含有基を有するプラスチック性ポリマーとして、ユーメックス1010（三洋化成工業社製）などの無水マレイン酸変性ポリプロピレンや、AR201（三井デュポンポリケミカル（株）製）等のエチレン・エチル・アクリレート樹脂の無水マレイン酸変性物、ボンダインTX8030（住友化学社製）等のエチレン・アクリル酸エステル・無水マレイン酸の三元共重合体などを挙げることができる。

【0067】より具体的に、たとえば無水マレイン酸変性ポリプロピレンと、複素環アミン含有化合物としての3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとの反応では、反応温度が150～180℃程度であると、無水マレイン酸と3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとが化学的に結合して、前記式（D）中に示されるようなアミド結合を有する側鎖を形成する。反応時間は、通常0.5～2時間程度である。また、無水マレイン酸変性ポリプロピレンと、複素環アミン含有化合物としてのアミノピリジン（ $\gamma$ -体）との反応では、反応温度が150～180℃程度であると、無水マレイン酸とアミノピリジンとが化学的に結合して、前記式（E）中に示されるようなアミド結合を有する側鎖を形成する。反応時間は、通常0.5～2時間程度である。

【0068】次に、本発明の熱可塑性エラストマー、及び、本発明の熱可塑性樹脂の水素結合による自己架橋について説明する。上記のような本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂は、水素結合により自己架橋することができる。水素結合時には、側鎖のうち(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基のいずれがドナー（陽子供与体）あるいはアクセプター（陽子受容体）として作用してもよいが、通常、(i)複素環アミン含有基は、複素環中のアミンがアクセプターとして、(i)カルボキシル基含有基のOH（ドナー）と水素結合する。このような(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を側鎖に有する本発明の熱可塑性エラストマーでは、さらにエラストマー性ポリマーの主鎖が水素結合に関与することもある。また、このような(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を側鎖に有する本発明の熱可塑性樹脂では、さらにプラスチック性ポリマーの主鎖が水素結合に関与することもある。

【0069】具体的に上記(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有する本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂では、水素結合を（ドナー）-H…（アクセプター）で示すとき、少なくともO-H…O、N-H…O、O-H…N、N-H…Nで示さ

れる水素結合が可能である。このような水素結合は、分子間で生じて、分子内で生じてよい。たとえば前記構造（B）で示される熱可塑性エラストマー、前記構造（D）、（E）で示される熱可塑性樹脂では、(ii)複素環アミン含有基の環内アミノ基と他側鎖のカルボキシル基と水素結合すると推測される。

【0070】上記のような(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有する本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂の水素結合はサーモトロピカルであって、常温使用時には架橋構造を形成し、高温加熱時には脱架橋して流動性を示す。しかもこの架橋・脱架橋を繰返し再現することが可能である。従って、本発明の熱可塑性エラストマーでは、従来の過酸化物などによる化学的加硫ゴムでは現実的に不可能であったゴムの熔融によるリサイクル利用を容易に行うことができる。また架橋によりエラストマー性ポリマーのコールドフロー性を防止することができる。また、本発明の熱可塑性樹脂では、従来の有機過酸化物の配合、放射線の照射、あるいはシラノール縮合反応の利用等による架橋処理を施した架橋体、さらには、カルボン酸無水物変性オレフィン系樹脂と、第1級炭素原子に結合した水酸基を有さず、第2級炭素原子に結合した水酸基を2個以上有する水酸基含有化合物からなる、熱可逆架橋性ではあるが、架橋解離温度が特に高い（約230℃）、オレフィン系樹脂組成物では現実的に不可能であった、熱可塑性樹脂の熔融によるリサイクル利用を容易に行うことができる。

【0071】本発明の熱可塑性エラストマーおよび本発明の熱可塑性樹脂は、特定の基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を側鎖に有することによって、架橋性が高く、架橋物は優れた耐熱性を示し、使用時には安定な水素結合を保持することができる。すなわち使用に耐えうる高温まで水素結合を保持している。具体的にたとえば前記（B）で示されるような熱可塑性エラストマーでは、水素結合の崩壊温度は100℃以上であり、常温では極めて安定的に水素結合を形成している。前記（D）で示されるような熱可塑性樹脂では、水素結合の崩壊温度は110～150℃であり、常温では極めて安定的に水素結合を形成し、使用に耐えうる高温まで水素結合を保持している。なお水素結合の有効な形成は、ゲル化現象（粘度の上昇）の観察によって確認することができ、また水素結合の崩壊は、粘度の低下（流動性の増大）あるいは硬度の低下として観察される。

【0072】また本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂は上記のような特定基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を有することにより、水素結合（架橋）時の硬化性と、高温での水素結合崩壊（脱架橋）時の粘度の低下との固-液変化が大きく、リサイクル性に優れている。すなわち耐熱温度を超

える高温加熱時には極端に柔らかくなり、130℃程度以上になると流動性が著しく大きくなり、リサイクル利用が容易となる。特に本発明の熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂の主鎖であるプラスチック性ポリマーが側鎖を有さず変性されていない場合の、成形温度程度の温度で容易に良好な熔融流動性が発現される。従って、再成形、リサイクルが容易である。また、水素結合する基を有しており、各種被着体との接着性が高いという特徴も有している。

【0073】このような本発明の熱可塑性エラストマーおよび熱可塑性樹脂の効果は、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基を側鎖に有することによって発現されるものであり、特に複素環アミンは環構造を形成していないアミンに比べて容易に水素結合するためであると考えられる。

【0074】なお本発明の第1の態様に係る熱可塑性エラストマーにおいて、(ii)複素環アミン含有基に代えて、複素環構造以外のアミン化合物から導かれる基を有する場合には、水素結合が弱く、熱可塑性エラストマーは液状のままである。また本発明の熱可塑性エラストマーでは、従来の熱可塑性樹脂を拘束相とする熱可塑性エラストマーに比べてエラストマー本来の特性を発現しやすいが、特定基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基による架橋密度などを適切に選択することにより、従来の過酸化合物などによる化学的加硫ゴムに匹敵しうる十分な機械強度、ゴム弾性を発現することができる。架橋密度は、使用目的、用途、主鎖の分子量などにもよって異なり一概にはいえないが、架橋時には十分なゴム弾性と優れた機械的強度を示す架橋密度とすることが望ましい。たとえばイソプレン、ブタジエンなどの共役ジエン系ゴムを主鎖とするときには、側鎖基(i)および(ii)をそれぞれ0.1~30重量%程度、好ましくは1~10重量%程度の量で含有することが望ましい。(i)および(ii)は、通常、(i)/(ii)モル比で0.5~2程度であればよい。

【0075】また、本発明の第2の態様に係る熱可塑性樹脂において、(ii)複素環アミン含有基に代えて、複素環構造以外のアミン化合物から導かれる基を有する場合には、水素結合が弱く、変性を受けていない熱可塑性樹脂と同等以下の耐熱性・強度である。本発明の熱可塑性樹脂では、特定基、(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基による架橋密度などを適切に選択することにより、優れた機械強度を有することができる。架橋密度は、使用目的、用途、主鎖の分子量などにもよって異なり一概にはいえないが、架橋時には優れた機械的強度を示す架橋密度とすることが望ましい。たとえばポリプロピレンを主鎖とするときには、側鎖基(i)カル

ボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基をそれぞれモノマーユニット基準で、0.1~30モル%程度、好ましくは1~10モル%程度の量で含有することが望ましい。(i)カルボニル基含有基および(ii)複素環アミン含有基は、通常、(i)/(ii)モル比で0.5~2程度であればよい。

【0076】上記のような本発明の熱可塑性エラストマーは、種々の用途への利用が可能である。たとえばゴム弾性を活用して、種々の加硫ゴム用途に利用することができる。またホットメルト接着剤中に含ませると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができる。ゴムの改質剤として、たとえば流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含ませると、押出時の流れおよびコールドフローを防止することができる。

【0077】本発明の熱可塑性樹脂は、種々の用途への利用が可能であり、例えば、ホットメルト接着剤、フィルム、繊維、各種複合材、塗料、シール材等として利用することができる。特に、本発明の熱可塑性樹脂は、側鎖に特定基、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを導入することにより、変性を受けていない一般のポリプロピレン等の熱可塑性樹脂に比べ、接着剤として使用した場合、接着性が向上する。さらに、本発明の熱可塑性樹脂を用いることにより、ホットメルト接着剤、コーティング剤等の耐熱性およびリサイクル性を向上させることができる。また、流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂に含ませると、押出時の流れおよびコールドフローを防止することができる。

30 【0078】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0079】＜側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(ii)複素環アミン含有基とを有するエラストマー性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性エラストマーの合成＞

(実施例1) 変性率4重量%の無水マレイン酸変性液状イソプレンゴム(1)(クラレ、LIR-410M)161.08g(無水マレイン酸骨格換算で0.0829モル)に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール6.97g(2)(0.0829モル)を加え、120℃で3時間加熱攪拌した。均一溶液になったことを確認した後、一昼夜放置することによりゲル状の反応物(3)を得た。この反応を<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定により確認した。

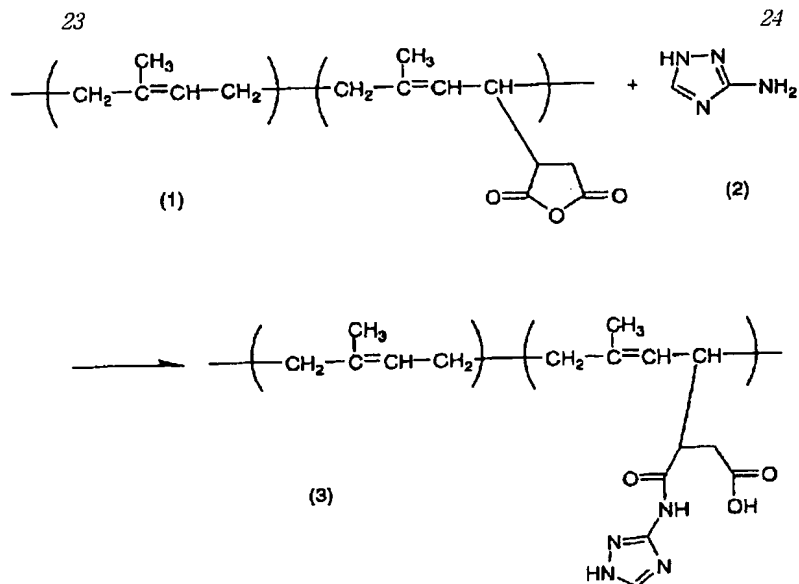
【0080】

【化11】

20

30

40



【0081】無水マレイン酸変性液状イソブレンゴム (1) の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを図 1 に、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール (2) の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを図 2 に、反応生成物 (3) の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを図 3 に示す。 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルは、270 MHz、室温で測定した。ゲル状反応生成物 (3) は、 $\text{CDCl}_3$  に溶解して測定した。

【0082】3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール (2) (図 2) と、反応生成物 (3) の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル (図 3) から、明らかなように、図 2 中の 3-位に結合したアミノ基の 2H ( $\delta = 1.9 \text{ ppm}$ ) が、無水マレイン酸との結合により図 3 中では消失し、 $\delta = 2.9 \text{ ppm}$  にアミドのピークと、 $\delta = 8.3 \text{ ppm}$  にカルボキシル基のピークが確認され、無水マレイン酸と 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールとが結合していることが確認された。

【0083】実施例で得られた熱可塑性エラストマー

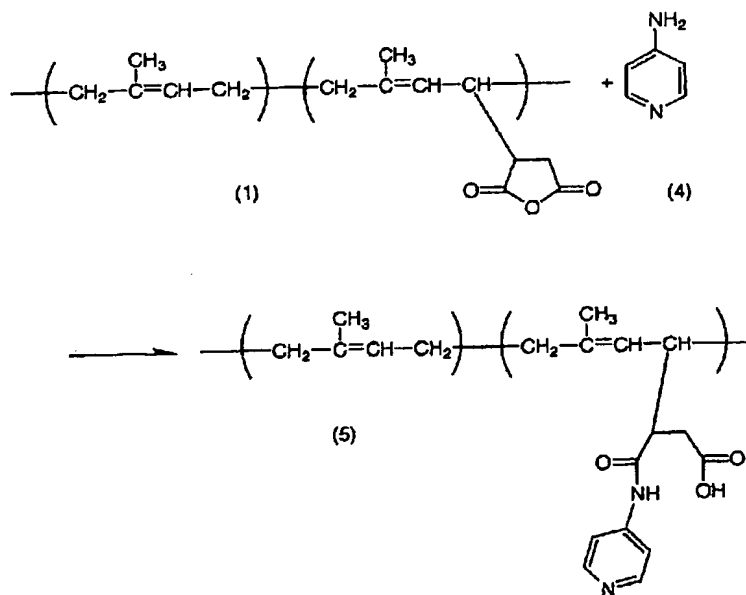
(3) の流動性を示す温度 (流出開始温度) を測定することにより、水素結合性を評価した。結果を表 1 に示す。

＜流出開始温度の測定＞流出開始温度は、高化式フローテスターを用いて測定した。キャピラリー (D=1 mm、長さ=10 mm) に試料を詰めて、10 MPa の圧力下、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で温度を上昇させ、試料がキャピラリーから流れ始める温度を測定した。

【0084】(実施例 2) 実施例 1 において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、4-アミノピリジン (4) (0.0829 モル) を加えた以外は、実施例 1 と同様にして、下記の反応を行い、ゲル状の反応物 (5) を得た。 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルは、270 MHz、室温で測定した。ゲル状反応生成物 (5) は、 $\text{CDCl}_3$  に溶解して測定した。

【0085】

【化 12】



【0086】4-アミノピリジン(4)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図4に、反応生成物(5)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図5に示す。実施例1と同様に、4-アミノピリジン(4)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル中のピリジンの2-位に結合したアミノ基の2H( $\delta=1.1$  ppm)が、無水マレイン酸との結合により消失し、 $\delta=2.9$  ppm付近にアミドのピークと、 $\delta=8.7$  ppmにカルボキシル基のピークが確認され、無水マレイン酸と4-アミノピリジンとが結合していることが確認された。熱可塑性エラストマー(5)の流出開始温度を測定することにより、水素結合性を評価した。結果を表1に示す。

【0087】(実施例3)実施例1において、反応温度を150℃に変え、この温度で3時間加熱攪拌した以外は、実施例1と同様にして、下記の反応を行い、ゲル状の反応物(6)を得た。このゲル状の反応物(6)の流出開始温度を表1に示す。

【0088】(実施例4)実施例1において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、4-ヒドロキシ-ピリジン(0.0829モル)を加えた以外は、実

施例1と同様に反応を行い、ゲル状の反応物(7)を得た。このゲル状の反応物(7)の流出開始温度を表1に示す。

【0089】(実施例5)実施例1において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、4-メチロール-ピリジン(0.0829モル)を加えた以外は、実施例1と同様に反応を行い、ゲル状の反応物(8)を得た。このゲル状の反応物(8)の流出開始温度を表1に示す。

10 【0090】(比較例1)実施例1で用いた、無水マレイン酸変性液状イソプレンゴム(1)(クラレ、LIR-410M)の流出開始温度を表1に示す。

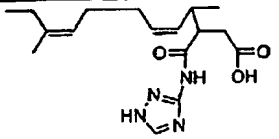
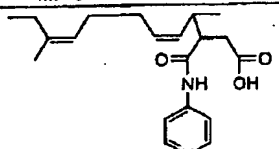
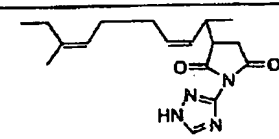
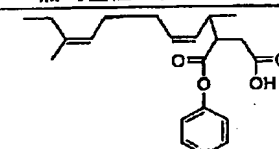
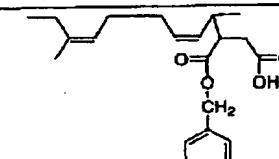
【0091】(比較例2)実施例1において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、炭素数3~18の $\alpha$ -オレフィンを用いた以外は、実施例1と同様に反応を行ったが、ゲル状の反応物は得られず、エラストマーは液状のままであった。

【0092】

【表1】

20

表1

		流出開始温度
実施例1	 熱可塑性エラストマー(3)	110℃
実施例2	 熱可塑性エラストマー(5)	68℃
実施例3	 熱可塑性エラストマー(6)	134℃
実施例4	 熱可塑性エラストマー(7)	73℃
実施例5	 熱可塑性エラストマー(8)	42℃
比較例1	LIR-410M	室温以下
比較例2	LIR-410MとC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> との反応物	室温以下

【0093】＜側鎖に、(i)カルボニル基含有基と、(i)複素環アミン含有基とを有するプラスチック性ポリマーからなる水素結合性の熱可塑性樹脂の合成＞

(実施例6)変性率3.8モル%の無水マレイン酸変性ポリプロピレン(酸価:52mmg/KOH、重量平均分子量約30000(GPC法)、三洋化成工業社製、ユーメックス1010)100重量部に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール3.9重量部(無水マレイン酸から誘導される基1当量に対し、0.5当量)を加え、卓上小型ニーダー機にて170℃で0.5時間加熱混合した。均一になったことを確認した後、目的の熱可塑性樹脂を得た。得られた熱可塑性樹脂の流動性を示す温度(流出開始温度)を測定することにより、水素結合性を評価した。評価方法は実施例1～5における方法と同様である。また、ストランド形状を観察した。得られたストランドを用いて、破断強度を測定した。結果を表2に示す。

【0094】＜ストランド形状＞前述の流出開始温度測

定の条件にて、流出したストランドの形状を目視にて評価した。表中、○はストランドの表面が滑らかであったことを、×はストランドがボロボロであったことを示す。

＜破断強度＞前述の流出開始温度測定条件にて、流出したストランドを用いて、引張速度50mm/分で引張試験をし、破断強度を測定した。

40 【0095】(実施例7)実施例6において、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールの配合量を3.9重量部に代えて7.8重量部(無水マレイン酸から誘導される基1当量に対し、1.0当量)とした以外は、実施例6と同様に反応を行い、目的の熱可塑性樹脂を得た。得られた熱可塑性樹脂の流動性を示す温度(流出開始温度)を測定することにより、水素結合性を評価した。また、ストランド形状、破断強度を測定し、評価した。結果を表2に示す。

50 【0096】(実施例8)実施例6において、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールの配合量を3.9重量部



に代えて11.7重量部（無水マレイン酸から誘導される基1当量に対し、1.5当量）とした以外は、実施例6と同様に反応を行い、目的の熱可塑性樹脂を得た。得られた熱可塑性樹脂の流動性を示す温度（流出開始温度）を測定することにより、水素結合性を評価した。また、ストランド形状、破断強度を測定し、評価した。結果を表2に示す。

【0097】（比較例3）実施例6で用いた、無水マレイン酸変性ポリプロピレン（三洋化成工業社製、ユメックス1010）の流出開始温度を表2に示す。

【0098】（比較例4）実施例6において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、ヘキサンジオール\*

表 2

	比較例			実施例		
	3	4	5	6	7	8
無水マレイン酸変性 ポリプロピレン アミノトリアゾール (当量)	100	100	100	100	100	100
ヘキサンジオール (当量)		2.8 (0.5)	5.5 (1.0)	3.9 (0.5)	7.8 (1.0)	11.7 (1.5)
流出開始温度[℃]	127	130	132	134	136	135
ストランド形状	○	×	×	○	○	○
破断強度 [MPa]	2.9	×	×	4.1	4.2	4.5

化合物の単位は重量部である。( )内は当量である。

×\* : 測定不可であったことを表す。

【0101】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマーは、分子内に自己架橋しうる特定構造の水素結合性基を有し、常温での架橋硬化と、加熱による流動性の発現とを繰返し再現しうる。該熱可塑性エラストマーは、水素結合によりゴム弾性体となりうるとともに、高温まで水素結合を形成しており、耐熱性に優れ、コールドフローしにくい。また耐熱温度を超える高温加熱時には脱架橋により著しい流動性を示し、成形、加工することができリサイクル利用が容易である。この熱可塑性エラストマーは新規であって、種々の用途への利用が可能である。本発明の熱可塑性樹脂は、分子内に自己架橋しうる特定構造の水素結合性基を有し、常温での架橋硬化と、加熱による流動性の発現とを繰返し再現しうる。本発明の熱可塑性樹脂は、高温まで水素結合を形成しており、優れた破断強度を有し、耐熱性に優れ、コールドフローしにくい。

\*-ルール2. 8重量部（無水マレイン酸から誘導される基1当量に対し、0.5当量）を用いた以外は、実施例6と同様に反応を行ったが、得られた反応物は表面がボソボソで、引張試験に供することのできるストランドが得られなかった。

【0099】（比較例5）実施例6において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールに代えて、ヘキサンジオール5.5重量部（無水マレイン酸から誘導される基1当量に対し、1.0当量）を用いた以外は、実施例6と同様に反応を行ったが、比較例5と同様に引張試験に供することのできるストランドが得られなかった。

【0100】

また耐熱温度を超える加熱時には脱架橋により著しい流動性を示す。著しい流動性を示す温度は、変性を受けていないオレフィン系樹脂の成形温度程度という比較的低温の加熱温度で十分であり、容易に成形、加工することができ、リサイクル利用が容易である。この熱可塑性樹脂は新規であって、種々の用途への利用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 無水マレイン酸変性液状イソブレンゴムの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル。

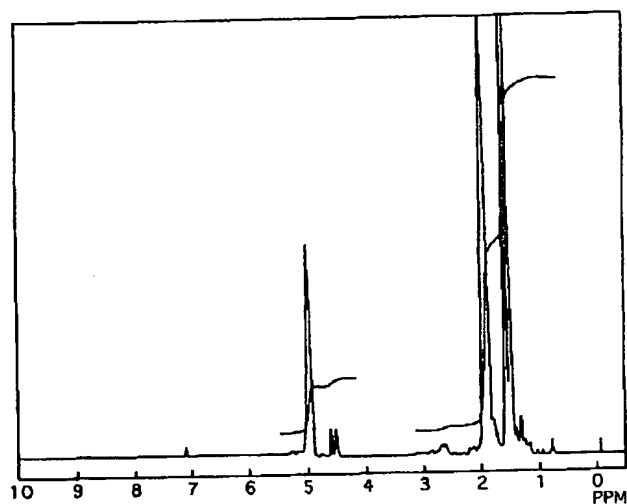
【図2】 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル。

【図3】 熱可塑性エラストマー(3)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル。

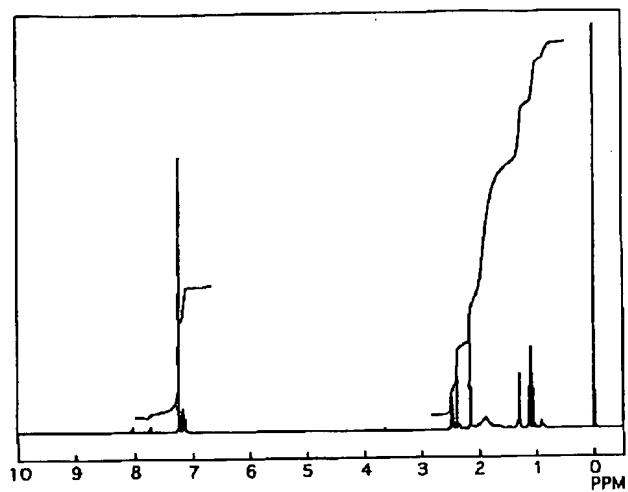
【図4】 4-アミノ-ピリジンの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル。

【図5】 熱可塑性エラストマー(5)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル。

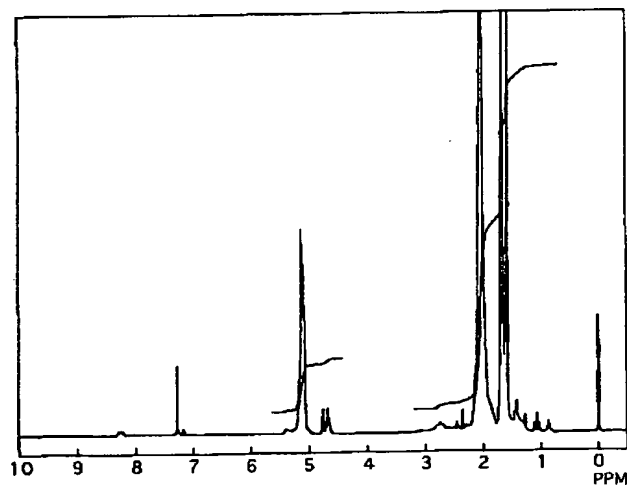
【図1】



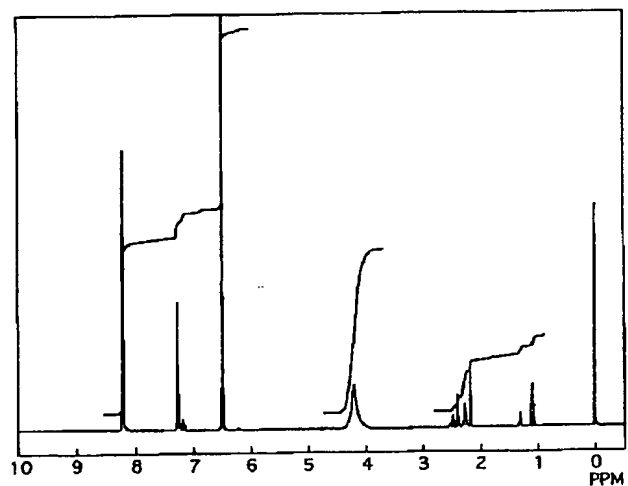
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

